

THÈSE

présentée à la

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Jelisaveta ANTIC

SUJET de la THESE : Contribution à l'étude du comportement du lanthane
dans les plasmas d'arc électrique

Soutenue le 20 Avril 1971 devant la commission d'Examen

M. P. SOUCHAY.....Président

MM. R. COLLONGUES... }
J. CHAPELLE..... } Examineurs
P. CARO..... }

V. VUKANOVIC.....Invité

THÈSE

présentée à la

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Jelisaveta ANTIC

SUJET de la THESE : Contribution à l'étude du comportement du lanthane
dans les plasmas d'arc électrique

Soutenue le 20 Avril 1971 devant la commission d'Examen

M. P. SOUCHAY.....Président

MM. R. COLLONGUES... }
J. CHAPELLE..... } Examineurs
P. CARO..... }

V. VUKANOVIC.....Invité



Ce travail a été effectué au Laboratoire des Terres Rares du Centre National de la Recherche Scientifique que dirige Monsieur le Directeur LORIER.

Monsieur CARO, sous-directeur de Laboratoire, a dirigé personnellement mes travaux ; ses conseils et sa haute compétence m'ont été très précieux, c'est avec une profonde reconnaissance que je le remercie de son constant dévouement.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur le Professeur VUKANOVIC de la Faculté des Sciences de BELGRADE qui a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire et qui m'a conseillé dans mon travail sur les mesures de distributions radiales des intensités spectrales.

Je remercie Monsieur le Directeur TROMBE, ancien Directeur de Laboratoire des Terres Rares, qui m'a permis d'entreprendre cette étude.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur le Professeur SOUCHAY pour l'honneur qu'il m'a fait de son parrainage et pour la bienveillance avec laquelle il a examiné mon travail de recherche.

Je remercie également Monsieur le Professeur COLLONGUES et Monsieur le Professeur CHAPPELLE qui ont bien voulu faire partie de mon Jury.

Je ne saurais oublier mes camarades et le personnel du
Laboratoire et en particulier Monsieur FROMAGET qui m'a aidé pour
la réalisation matérielle de cet ouvrage ; qu'ils veuillent bien
trouver ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I. THEORIE</u>	2
I.1. <u>Eléments de spectroscopie</u>	2
I.1.1. Potentiel d'ionisation, potentiel d'excitation, termes et configuration	2
I.1.2. Intensité des raies spectrales et probabilité de transition	5
I.2. <u>Rappel d'éléments de la théorie de l'arc</u>	6
I.2.1. Paramètres électriques de l'arc au carbone	9
I.2.2. Température	10
I.2.3. Pression d'électrons	14
I.2.4. Degré d'ionisation. Equation de SAHA	15
I.2.5. L'équilibre thermodynamique	19
I.2.6. L'auto-absorption	23
<u>CHAPITRE II. APPAREILLAGE UTILISE</u>	24
II.1 <u>Spectrographe</u>	24
II.1.1. Réseau	24
II.2. <u>La source</u>	27
II.2.2. Electrodes	27
II.2.3. Atmosphère contrôlée	27
II.3. <u>Enregistrement des spectres et calibrage de l'émulsion photographique</u>	28
II.3.1. Émulsion photographique	28
II.3.2. Courbes caractéristique d'une émulsion photographique	
II.3.3. Le triplet du zinc	31
II.4. <u>Densitomètre</u>	32

II.4.1. Microdensitomètre MD 3 CDC à enregistrement	32
II.4.2. Spectroprojecteur double comparateur Fuëss avec lecture directe des densi- tés opaques ou des transparences	32
<u>CHAPITRE III. EXAMEN DES CONDITIONS D'EMISSION DU SPECTRE</u> <u>DU LANTHANE DANS L'ARC ANALYTIQUE PAR LA</u> <u>METHODE EMPIRIQUE</u>	34
III.1. <u>Nature chimique du tampon spectroscopique</u>	38
III.2. <u>Influence de l'intensité du courant</u>	46
III.3. <u>Forme chimique de l'échantillon de lanthane</u>	48
III.4. <u>Nature de l'atmosphère gazeuse de l'arc</u>	49
III.4.1. Air - CO ₂	50
III.4.2. Azote	51
III.4.3. Argon	51
III.5. <u>Types d'anodes</u>	52
III.6. <u>Le problème du fond continu</u>	53
III.7. <u>Autres types d'excitations</u>	54
III.7.1.a) Cathodique	54
III.7.2.b) Arc alternatif	55
III.8. <u>Concentration du lanthane</u>	55
<u>Conclusion de l'étude empirique</u>	56
<u>CHAPITRE IV. ANALYSE QUANTITATIVE</u>	57
IV.1. <u>Application à l'analyse</u>	57
IV.2. <u>Choix de l'étalon interne</u>	60
IV.3. <u>Résultats de l'analyse</u>	61

IV.4.	<u>Limite de détection du lanthane et du néodyme dans divers composés.</u>	62
<u>CHAPITRE V. MESURES DES TEMPERATURES DE L'ARC (I) :</u>		
	<u>Le lanthane comme espèce thermométrique.</u>	
V.1.	<u>Mesure de température par le rapport La II/La II (raies ioniques).</u>	63
V.2.	<u>Les températures T La II 3846/La II 3773 ; T La II 3846/La II 3864 ; T La II 3969/La II 3864.</u>	70
V.3.	<u>Températures T La II 4364/La II 4363.</u>	72
V.3.1.	Ecart avec les autres températures.	72
V.3.2.	Variation de T La II 4364/La II 4363 en fonction du temps d'arçage.	72
V.3.3.	Variation de l'intensité de la raie La II 4364 Å en fonction de T La II 4364/La II 4363.	73
V.4.	<u>Origine des écarts de mesure de température.</u>	74
	Mesure de température par la méthode de CORLISS.	79
<u>CHAPITRE VI. MESURES DE TEMPERATURE DE L'ARC (II) :</u>		82
	<u>Le zinc comme espèce thermométrique</u>	
VI.1.1.	TZn en fonction du temps d'arçage.	86
VI.1.2.	Intensité relative de Zn 3076/TZn.	86
<u>CHAPITRE VII. MESURE DE LA PRESSION D'ELECTRONS.</u>		87
VII.1.	<u>Mesure de p_e avec le magnésium comme espèce manométrique</u>	88

VII.2.	<u>Pente de la courbe p_e/TZn avec les tampons spectroscopiques.</u>	95
VII.3.	<u>Mesure de la pression d'électron avec le lanthane comme espèce manométrique.</u>	92
<u>CHAPITRE VIII. DEGRE DE DISSOCIATION.</u>		95
<u>CHAPITRE IX. DISTRIBUTION RADIALE.</u>		101
IX.1.	<u>Théorie.</u>	101
IX.2.	<u>Mode opératoire et résultats des mesures.</u>	102
IX.3.	<u>Distribution radiale des températures.</u>	103
IX.4.	<u>Pression d'électrons.</u>	104
IX.5.	<u>Intérêt de la mesure de la distribution radiale.</u>	107
<u>CHAPITRE X. CONCLUSION.</u>		108
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>		112

I N T R O D U C T I O N

On sait que les spectres d'émission dans l'arc du lanthane et des lanthanides sont extrêmement complexes. Ce sont en effet des éléments lourds possédant des couches électroniques incomplètes. Des spectrographes très dispersifs sont nécessaires pour l'étude de ces spectres. De ce fait, peu d'études ont jusqu'à présent été entreprises en utilisant le spectre du lanthane ou des lanthanides pour suivre par des moyens spectroscopiques l'évolution des conditions thermodynamiques d'un plasma. Nous nous proposons dans la présente étude de montrer comment ces éléments, qui offrent l'avantage de posséder un grand nombre de raies dans les domaines spectraux les plus variés et provenant d'atomes à divers degrés d'ionisation, peuvent être utilisés. Nous appliquerons cette méthode à l'étude de l'arc analytique classique au carbone. En effet, nous pouvons ainsi apporter des éléments d'appréciation directe au problème du dosage des traces de terres rares dans diverses substances, et aussi au problème encore plus délicat du dosage des traces de terres rares dans les terres rares. L'étude dans ce but particulier nous permet surtout de débrouiller les bases nécessaires à l'interprétation du comportement des terres rares dans les plasmas "froids" ($T < 10.000^{\circ}\text{K}$).

Nous donnerons tout d'abord un aperçu des éléments théoriques de spectroscopie et de théorie de l'arc qui sont nécessaires à l'interprétation des expériences que nous avons effectuées.

C H A P I T R E I

T H E O R I E

I.1. ELEMENTS DE SPECTROSCOPIE :

I.1.1. Potentiel d'ionisation, potentiel d'excitation, termes et configuration :

Pour un atome libre dans son niveau fondamental ou état de base, les électrons occupent les orbitales correspondant aux énergies les plus basses. Le passage de l'atome dans son ensemble à des états d'énergie plus élevés se fait grâce à une excitation extérieure, par exemple au moyen de collisions avec des particules rapides (électrons, atomes, ions ou molécules), c'est ce qui arrive dans les plasmas d'arc et d'étincelle. Si l'excitation est suffisante pour détacher un électron de l'atome, celui-ci change d'état d'ionisation. Un atome neutre perdant un électron devient un ion positif, par exemple $\text{La I} \rightarrow \text{La II}$ (le chiffre romain I correspond aux atomes neutres, II aux éléments une fois ionisés, III aux éléments deux fois ionisés, etc...). L'énergie nécessaire pour arracher un électron à l'atome est le potentiel d'ionisation.

Un état d'ionisation déterminé correspond à un nombre d'électrons déterminé (en dehors des couches complètes) associé au noyau. Ces électrons peuvent assumer plusieurs valeurs du nombre quantique principal n et du nombre quantique orbital l .

Les valeurs prises par ces nombres définissent une configuration. Par exemple pour La II, qui a deux électrons en dehors des couches complètes on peut avoir les deux électrons dans l'état 5d (c'est-à-dire $n = 5, l = 2$) on écrit alors $5d^2$, ou un électron dans l'état 6s et un autre dans l'état 6p, on a alors la configuration 6s 6p. Les configurations ont naturellement des énergies différentes, selon l'application aux fonctions d'ondes caractérisées par n et l de l'hamiltonien définissant le champ central (énergie cinétique + énergie potentiel du champ électrique). Il y aura une configuration d'énergie la plus basse qui sera la configuration de base. Par exemple $5d^2$ pour La II. Cependant, la dégénérescence d'une configuration est élevée. En effet, d'autres hamiltoniens (un hamiltonien est un opérateur qui appliqué aux fonctions d'onde d'un système noyau-électrons permet d'obtenir l'énergie de ce système) agissent à l'intérieur d'une configuration définissant des états d'énergies différentes qui dépendent cette fois des valeurs que peuvent prendre les combinaisons vectorielles des moments de spin et des moments orbitaux des électrons pour une même configuration. Le premier hamiltonien définit la répulsion interélectronique $\frac{e^2}{r_{ij}}$ qui donne naissance à des états d'énergie appelés termes et notés $2S + 1 L$ d'après les valeurs correspondantes de S (somme des moments de spin) et L (somme des moments orbitaux). Il y a naturellement un nombre limité de termes puisque les valeurs du nombre d'électrons et des l correspondants définissent les valeurs possibles de S et L . Un second hamiltonien traduit l'influence du couplage spin-orbite : $\xi \cdot s.l.$, et provoque le dédoublement des termes en niveaux J , les

valeurs possibles de J pour chaque terme allant de $J = L + S$ à $J = L - S$. Pour l'atome libre la dégénérescence subsistant des niveaux J n'est pas levée ($2J + 1$, soit $-J \leq J_z \leq +J$), elle le sera dans un solide si le nombre d'électrons est pair et la symétrie basse. Si le nombre d'électrons est impair il faudra ajouter un champ magnétique.

Chaque configuration est donc constituée d'un ensemble de niveaux J . La position de ces niveaux J dans l'échelle d'énergie se définit par rapport au niveau J de base de l'atome non excité (par exemple $^3F_2$ de la configuration $5d^2$ pour La II). Si la différence d'énergie entre configurations n'est pas très élevée, les échelles des niveaux J peuvent se chevaucher pour différentes configurations (voir fig. V.9).

Les spectres obtenus dans l'arc correspondent au passage de l'atome d'un niveau J d'une configuration à un niveau J d'énergie inférieure d'une autre configuration. La longueur d'onde de la radiation émise dépend de la différence d'énergie entre les niveaux J selon la relation bien connue :

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

I.1

Naturellement, pour que la raie apparaisse, il faut que l'atome soit excité dans l'état défini par le niveau supérieur. La différence d'énergie entre le niveau J de base de la plus basse configuration et le niveau J , niveau supérieur de la transition est le potentiel d'excitation de la raie d'émission.

Ces transitions sont de nature dipolaire électrique. Elles ne peuvent avoir lieu que si certaines règles dites règles de sélection sont

observées. La première de celle-ci se rapporte à la parité; il faut un changement de parité lorsque l'ensemble électrons-noyau passe d'un état à un autre. La parité est $\sum l$ des électrons de la configuration. Par conséquent, les transitions ne peuvent avoir lieu entre niveaux J appartenant à la même configuration. D'autres règles se rapportent à ΔS , ΔL , ΔJ entre les niveaux.

I.1.2. Intensité des raies spectrales et probabilité de transition :

En l'absence de champs perturbateurs chaque niveau d'énergie caractérisé par le moment angulaire total J est donc $(2J + 1)$ fois dégénéré. Une raie spectrale est une radiation associée à toutes les transitions possibles entre les états qui appartiennent aux deux niveaux. La radiation qui résulte de la transition entre deux états particuliers s'appelle la composante de la raie. L'intensité de la composante du niveau $\alpha J J_z (q')$ au niveau $\alpha' J' J'_z (p')$ en ergs par seconde s'écrit

$$I_{q'p'} = N_{q'} hc \sigma A_{q'p'} \quad \text{I.2.}$$

où $N_{q'}$ est le nombre d'atomes dans l'état excité q' , σ est le nombre d'onde (en cm^{-1}) de la transition $q'p'$, $A_{q'p'}$ est la probabilité de transition (en sec^{-1}) de l'émission spontanée de la transition en question (autrement appelé le coefficient d'EINSTEIN).

Pour une transition dipolaire électrique, on peut écrire :

$$A_{q'p'} = \frac{64 \pi^4 \sigma^3}{3h} |\langle q' | P | p' \rangle|^2 \quad \text{I.3.}$$

où $q'/P/p'$ est l'élément de la matrice de l'opérateur dipolaire électrique.

$$P = -e_i \sum r_i \quad \text{I.4.}$$

L'intensité totale de la raie est la somme des intensités de ces composantes

$$I_{qp} = N_q \cdot \frac{64 \pi^4 \sigma^4 c}{3} \sum | \langle q | P | p' \rangle |^2 \quad \text{I.5.}$$

Si on écrit :

$$N_q = N_q / g \quad g = 2J + 1 \text{ (poids statistique d'un état particulier)} \quad \text{I.6.}$$

on obtient pour l'intensité :

$$I_{qp} = \frac{N_q}{g} \cdot \frac{64 \pi^4 \sigma^4 c}{3} \mathcal{F}_{qp} \quad \text{I.7.}$$

et

$$A_{qp} = \frac{1}{g} \cdot \frac{64 \pi^4 \sigma^3}{3h} \mathcal{F}_{qp} \quad \text{I.8.}$$

Par conséquent, les intensités des raies spectrales sont déterminées par la force de la raie $\mathcal{F}$, par la quatrième puissance du nombre d'onde σ de la transition qp et par la population du niveau d'énergie supérieur. ⁽¹⁾

Quand l'équilibre thermodynamique existe dans les plasmas, la population des niveaux s'obtient en utilisant la distribution de BOLTZMANN.

I.2. RAPPEL D'ELEMENTS DE LA THEORIE DE L'ARC ⁽²⁾ :

La conception de base de la théorie de l'arc est l'équation de balance de l'énergie qui exprime l'égalité de l'énergie apportée et de l'énergie perdue par unité de temps et par unité de volume.

Si la perte d'énergie par radiation est négligeable par rapport aux pertes par conductivité thermique on a :

$$\text{div.} (\chi \text{ grad } T) + jE = 0$$

I.9.

E = la force du champ électrique, j = densité du courant,
 T = température absolue ($^{\circ}\text{K}$), χ = conductivité thermique
 (ergs sec $^{-1}$, cm $^{-1}$, degré $^{-1}$)

Cette relation est connue sous le nom d'équation d'ELENBAAS-HELLER.

Pour un arc cylindrique et symétrique cette équation est de la forme :

$$- \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \chi \text{ grad}_r T) = jE \quad \text{I.10.}$$

r = coordonnée radiale dans un système de coordonnées cylindriques avec axe z ($r = 0$).

Si on remplace $j(r) = \sigma(r)E$ on a :

$$- \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \chi \text{ grad}_r T) = \sigma E^2 \quad \text{I.11.}$$

σ = conductivité électrique.

En multipliant par 2π et par intégration :

$$- 2 \pi r \chi \frac{dT}{dr} = 2 \pi E^2 \int \sigma r dr \quad \text{I.12.}$$

Le terme de droite de l'équation représente la dissipation de l'énergie électrique dans le cylindre de rayon r ; le terme de gauche la chaleur perdue par le cylindre par seconde pour $r = R$ $T = T_R$.

Si E est donné, cette équation nous donne la distribution radiale de la température. La seule résolution possible de l'équation est numérique puisque χ et σ dépendent de la température, surtout quand l'arc

brûle dans les gaz moléculaires car, en plus, équilibres de dissociation et d'ionisation entrent en jeu. La plus grande partie de l'énergie est dissipée dans la colonne centrale par la conduction thermique radiale et un faible pourcentage seulement se transforme en radiation.

D'après certains auteurs ⁽³⁾, la conductivité thermique totale se compose de :

- a) la conductivité normale classique due au mouvement des atomes, ions, électrons et molécules ;
- b) la conductivité due au transport de l'énergie de réaction, l'énergie de dissociation et d'ionisation ;
- c) la conductivité due à la diffusion thermique.

Dans un plasma d'arc au carbone qui brûle dans une atmosphère de gaz moléculaires les atomes du gaz partiellement dissociés diffusent de la zone centrale chaude de l'arc vers l'extérieur plus froid où ils se recombinent, libérant l'énergie de dissociation. A ce processus, s'en ajoute un autre qui consomme de l'énergie : les molécules présentes dans la zone extérieure froide circulent en sens inverse et se dissolvent au centre où la température est plus grande et par conséquent elles consomment de l'énergie. La conductivité due à la diffusion thermique est dominée par l'espace dont la concentration totale en nombre d'atomes présents dans le plasma est la plus grande. Par exemple dans l'air, si la température est comprise entre 5.000°K et 7.000°K, c'est la dissociation de l'azote (potentiel d'ionisation 9.76 eV) qui domine la conductivité thermique. Le nombre d'atomes de carbone dans le plasma (libre, et lié en majeure

partie comme CO) est de l'ordre de $1,6 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ ce qui est 1/11 du nombre d'atomes d'azote. La concentration totale de carbone est alors supposée indépendante de la température.

I.2.1. Paramètres électriques de l'arc au carbone :

Les paramètres électriques de base d'une décharge dans un plasma d'arc sont l'intensité du courant (I) et la chute de potentiel entre les électrodes (V).

Pour une distance donnée entre les électrodes (l) le voltage de l'arc décroît quand le courant augmente : la loi d'Ohm n'est pas respectée. Ce genre de relation (voir fig. I.1) est une caractéristique négative., c'est-à-dire que l'arc ne peut pas fonctionner sans une résistance additionnelle ajoutée en série pour limiter le courant. En fait, une augmentation imprévue du courant provoquerait une baisse de voltage, laquelle donnerait lieu à un saut de courant et par conséquent l'arc ne pourrait pas se stabiliser.

La condition pour que l'arc soit stable est remplie si :

$$\frac{dV_B}{dI} + \frac{dV_R}{dI} > 0 \quad (\text{KAUFMANN})$$

I.13.

$$V_{\text{tot}} = V_B + V_R$$

V_{tot} représente le voltage total.

V_B représente le voltage de l'arc.

V_R représente la chute de potentiel dans les séries de résistances.

A des intensités de courant normales (4 - 12 ampères), le gradient $E = \frac{dV}{dl}$ de voltage dans un arc au carbone dans l'air est de l'ordre de 20 à 40 V/cm.

3. Température d'excitation qui décrit la population des différents niveaux d'énergie ;
4. Température d'ionisation qui domine l'équilibre d'ionisation.

En somme, dans un gaz atomique nous pouvons reconnaître des températures de translation, d'excitation et d'ionisation. Dans les gaz moléculaires on ajoute les températures qui déterminent l'équilibre de dissociation et les états rotationnels et vibrationnels des molécules.

Dans une décharge, les différences qui existent entre les différentes températures dépendent surtout de la force du champ électrique et de la pression des gaz, c'est-à-dire du rapport p/E .

Les mesures des températures effectuées par les méthodes classiques en utilisant le rapport de deux raies d'un élément thermométrique nous donnent en fait une température moyenne.

Toutes les températures deviennent égales quand le système arrive dans un état d'équilibre thermodynamique.

D'abord, il faut supposer que les populations d'atomes, d'ions et de molécules des espèces thermométriques à différents niveaux d'énergies, suivent la distribution de BOLTZMANN, c'est-à-dire qu'il existe un équilibre thermodynamique local ⁽⁸⁾.

$$N_q = N \frac{g_q}{Z} e^{-E_q/kT} \quad \text{I.14}$$

On a déjà vu que l'intensité relative de la raie spectrale est en relation avec le nombre d'atomes et on écrit pour une radiation lumineuse :

$$I_{qp} = \frac{d}{4\pi} A_{qp} h \nu_{qp} \frac{N g_q \exp(-E_q/kT)}{Z} \quad \text{I.15}$$

deux ioniques) et que la différence entre leurs potentiels d'excitations respectifs (V_A et V_B) soit grande puisque l'erreur relative dT/T de la température dépend de l'erreur relative dI/I de la mesure des intensités.

$$\frac{dT}{T} = \frac{T}{5040(V_A - V_B)} 0.434 \frac{dI}{I} \quad \text{I.19}$$

4. - Les longueurs d'onde choisies doivent être proches.
5. - Les probabilités de transition des raies utilisées doivent être connues précisément.

L'erreur systématique de température provoquée par les erreurs dans les gA relatifs peut être estimée par :

$$d \log \frac{(gA)_A}{(gA)_B} = \frac{dT \times 5040 (V_A - V_B)}{T^2} \quad \text{I.20.}$$

Quand la température augmente la population de l'état de base diminue en faveur de la population de l'état excité ; de même les états inférieurs se dépeuplent en faveur des états supérieurs. Les proportions respectives des atomes dans leurs états excités s'obtiennent à partir des équations :

$$N_q = N_o \frac{g_q}{g_o} \exp(-E_q/kT) \quad \text{et} \quad N_q = N \frac{g_q}{Z} \exp(-E_q/kT) \quad \text{I.21.}$$

$$\text{on a :} \quad \frac{N_o}{N} = \frac{g_o}{Z} \quad \text{I.22.}$$

$$1 - \frac{N_o}{N} = 1 - \frac{g_o}{Z} \quad \text{I.23.}$$

Cette expression donne la proportion d'atomes dans les états de base et dans les états excités par rapport au nombre total d'atomes par cm^3 .

Pour les atomes et les ions qui possèdent un diagramme de niveaux d'énergies très dense, la diminution de la population de l'état de base peut être importante dans le domaine de température des plasmas de l'arc au carbone. C'est le cas du lanthane et des lanthanides.

1.2.3. Pression d'électron :

Pour examiner les variations des intensités relatives des raies spectrales dans des conditions d'excitations différentes, la connaissance du comportement de la pression d'électron est un facteur aussi important que la température (9, 10). De plus, la pression d'électron est un paramètre fondamental pour l'évaluation quantitative des effets matriciels.

La pression d'électron se calcule comme la température à partir des rapports des raies d'un élément pris comme espèce manométrique.

$$P_e = -\log \frac{I_{qp}^+}{I_{qp}} + \log \frac{g_q^+ A_{qp}^+ V_{qp}^+}{g_q A_{qp} V_{qp}} - \frac{5040}{T} (V_{ij} + V_q^+ - V_q) + \frac{5}{2} \log T - 6,18 \quad \text{I.24.}$$

V_{ij} = potentiel d'ionisation de l'élément choisi exprimé en eV.

V_q^+ = potentiel d'excitation de la raie ionique exprimé en eV.

V_q = potentiel d'excitation de la raie atomique exprimé en eV.

Si on ajoute un élément à bas potentiel d'ionisation dans le plasma, sa vapeur aura une influence considérable sur la température et la pression d'électron : la température décroît tandis que la pression d'électron augmente. Dans un domaine de température compris entre 4.000 et 7.000°K on doit trouver d'après BOUMANS une pression d'électron de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} atm.

I.2.4. - Degré d'ionisation - Equation de SAHA :

Dans un plasma d'arc au carbone et dans des conditions normales, le domaine de température est compris entre 3.000 et 8.000°K. Il y a environ 0,01 et 0,1 % de toutes les particules sous forme d'ions, et la pression partielle d'électrons est 10^{-5} à 10^{-2} environ si l'arc brûle sous la pression atmosphérique. Dans la colonne de l'arc, la quasi-neutralité est réalisée, c'est-à-dire que la charge portée par les électrons libres est équilibrée par la charge totale des ions positifs. On peut à priori considérer seulement les ions positifs une fois ionisés, et pour la quasi neutralité on a :

$$n_e = \sum n_{ij} \quad \text{I.25.}$$

Chaque élément dont on fait l'étude dans le plasma d'arc se trouve dans ce plasma, en partie sous forme d'atomes neutres et en partie sous forme d'ions, une fois ionisés. Quelquefois il existe également des molécules plus ou moins stables dans le plasma. Les raies spectrales proviennent soit des atomes, soit des ions. (Il peut y avoir aussi des bandes moléculaires).

L'équation de base de l'ionisation thermique introduite par SAHA 1920 ⁽¹¹⁾ est l'application de la loi d'action de masse à l'équilibre d'ionisation. Pour chaque composant il existe un équilibre de la forme :



Si on applique le théorème de NERNST, la constante d'équilibre :

$$K_{nj} = \frac{n_{ij} n_e}{n_{aj}} \quad \text{I.26.}$$

peut se calculer en fonction de la température :

$$K_{nj} = S_{nj} (T) \quad \text{I.27.}$$

c'est la relation de SAHA.

L'ionisation thermique est le cas particulier de la dissociation thermique.

En discutant l'équilibre d'ionisation et sa corrélation avec l'intensité des raies spectrales, il convient d'introduire le degré d'ionisation :

$$\alpha_j = \frac{n_{ij}}{n_j} \equiv \frac{n_{ij}}{n_{aj} + n_{ij}} \quad \text{I.28.}$$

$$n_j = n_{aj} + n_{ij} \quad \text{I.29.}$$

$$n_{aj} = (1 - \alpha_j) n_j \quad \text{I.30.}$$

$$n_{ij} = \alpha_j n_j \quad \text{I.31.}$$

et les intensités des raies spectrales sont exprimées par :

$$I_{qp} = k_{qp} (1 - \alpha) n_j \frac{\exp(-E_q / kT)}{Z_{aj}} \quad \text{pour l'atome neutre} \quad \text{I.32.}$$

$$I_{qp}^* = k_{qp}^* \alpha_j n_j \frac{\exp(-E_q^* / kT)}{Z_{ij}} \quad \text{pour l'atome une fois ionisé} \quad \text{I.33.}$$

K et K^* sont des constantes qui dépendent de la nature de la raie et de la géométrie de la source

$$K_{qp} = \frac{d}{4\pi} g_q A_{qp} h \nu_{qp} \quad \text{I.34.}$$

Dans l'expression de l'intensité (I.32) on a trois termes qui sont fonction de la température : le degré d'ionisation α_j , le facteur exponentiel de BOLTZMANN et la fonction de partition Z , (on peut la négliger dans certains calculs).

Le plus difficile est de calculer α_j en fonction de la température puisqu'il faut connaître d'abord la concentration électronique (n_e) ou la pression d'électron (p_e) du gaz.

Avec I.26, I.27, I.28, on a :

$$\frac{\alpha_j}{1-\alpha_j} n_e = S_{nj}(T) \quad \text{I.35}$$

$$\alpha_j = \frac{S_{nj}(T)}{n_e + S_{nj}(T)} \quad \text{I.36}$$

$$1-\alpha_j = \frac{n_e}{n_e + S_{nj}(T)} \quad \text{I.37}$$

on peut dans ces expressions remplacer n_e par p_e .

$$\frac{n_{ij}}{n_{aj}} n_e = S_{nj} \equiv \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{2Z_{ij}}{Z_{aj}} \exp(-E_{ij}/kT) \quad \text{I.38}$$

$$\log S_{nj} = \frac{3}{2} \log T - \frac{5040}{T} V_{ij} + \log \frac{Z_{ij}}{Z_{aj}} + 15,684 \quad \text{I.39}$$

ou :

$$p_e \frac{p_{ij}}{p_{aj}} = S p_j \equiv \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} \frac{2Z_{ij}}{Z_{aj}} \exp(-E_{ij}/kT) \quad \text{I.40}$$

$$\equiv 6.58 \cdot 10^{-7} T^{5/2} \frac{Z_{ij}}{Z_{aj}} 10^{-(5040/T) V_{ij}} \quad \text{I.41.}$$

$$\log Sp_j = \frac{5}{2} \log T - \frac{5040}{T} V_{ij} + \log \frac{Z_{ij}}{Z_{aj}} - 6,18 \quad \text{I.42.}$$

A partir de deux équations pour les intensités des raies spectrales on a :

$$\log \frac{\alpha_j}{1-\alpha_j} = \log \frac{I_{qp}^*}{I_{qp}} - \log \frac{g_q^* A_{qp}^* V_{qp}^*}{g_q A_{qp} V_{qp}} - \frac{5040}{T} (V_q^* - V_q) + \log \frac{Z_{ij}}{Z_{aj}} \quad \text{I.43.}$$

ce qui nous permet de calculer le degré d'ionisation α_j , si on connaît le rapport I^*/I et le T , donc :

$$\log \frac{\alpha_j}{1-\alpha_j} = \log \frac{Sp_j}{p_e} \equiv -\log p_e + \frac{5}{2} \log T - \frac{5040}{T} V_{ij} + \log \frac{Z_{ij}}{Z_{aj}} - 6,18 \quad \text{I.44.}$$

nous montre l'influence de α_j sur la pression d'électron, la température et le potentiel d'ionisation.

La relation entre α_j et V_{ij} (potentiel d'ionisation des éléments en eV) est linéaire : plus le V_{ij} est faible, plus α_j est grand à la même température ; α_j décroît si p_e augmente, α_j croît si T augmente. Ceci est présenté dans le Tableau I.1. pris dans le livre de BOUMANS ⁽²⁾. Les valeurs de α_j dans les lignes supérieures correspondent à $p_e 4 \cdot 10^{-4}$ atm, et celle dans les lignes inférieures à $p_e 4 \cdot 10^{-3}$ atm.

TABLEAU I.1.

Pourcentage d'ionisation des éléments en fonction du potentiel d'ionisation

T(°K)	V_{ij} (eV).						
	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0
4.500	99	95	85	61	30	10	3
	88	67	36	13	4	1	0
5.000	100	99	97	89	72	45	20
	97	89	73	45	21	8	3
5.500	100	100	99	97	92	80	59
	99	97	91	78	54	29	12
6.000	100	100	100	99	98	94	86
	100	99	97	92	80	62	38
6.500	100	100	100	100	100	98	96
	100	100	99	97	92	83	68

I.2.5. L'équilibre thermodynamique :

L'équilibre thermodynamique complet est obtenu dans une enceinte dont les parois et l'intérieur ont une température uniforme, tenant compte des radiations de l'énergie interne.

Pour un gaz, l'équilibre thermodynamique complet est caractérisé par les conditions suivantes :⁽⁸⁾

1. La distribution de vitesse de toutes les particules (molécules, atomes, ions, électrons) dans tous les niveaux d'énergie, satisfait l'équation de MAXWELL.
2. Pour chaque espèce de particule séparément, la population relative des niveaux d'énergie confirme la loi de distribution de BOLTZMANN.
3. L'ionisation des atomes, molécules et radicaux est décrit par l'équation de SAHA et la dissociation des molécules et radicaux par une équation générale de l'équilibre chimique.

En fait, dans la colonne de l'arc, l'équilibre entre les quantas de lumières et les particules de matière n'est pas atteint puisque la température de la zone centrale n'est pas la même que la température de l'extrémité, du fait de l'absence de parois.

Pour cette raison, on ne peut considérer qu'un équilibre partiel, c'est-à-dire pour une source qui n'est pas homogène, un équilibre thermodynamique local.

Les différentes mesures de températures ne sont pas en bon accord car on se base seulement sur les transferts d'énergie effectués par les collisions élastiques⁽¹¹⁾ ; en fait, l'arc électrique dans les gaz moléculaires est une source thermique qui dépend de la nature moléculaire du milieu : les électrons perdent leur énergie par collisions inélastiques avec les molécules qui sont alors excitées dans leurs niveaux vibrationnels⁽²⁾.

Certains auteurs ont montré que dans les gaz moléculaires la plus grande perte d'énergie provient de l'excitation des niveaux vibrationnels (11).

Dans les gaz inertes, qui n'ont pas le degré vibrationnel de liberté, ces mêmes auteurs ont trouvé qu'il suffit d'une faible partie d'impureté moléculaire pour que l'équilibre thermodynamique local soit atteint (s'il n'y a pas de molécules, l'équilibre se fait plus difficilement) (11, 12, 13, 14)

Comme on l'a dit précédemment, pour que l'équilibre thermodynamique local existe, toutes les particules doivent obéir à la loi de distribution de BOLIZMANN :

$$\frac{N_q}{N_o} = \frac{g_q}{g_o} e^{-E_q/kT} \quad \text{I.45}$$

Dans ces conditions, le nombre total de particules qui quittent un certain état par seconde doit être égal au nombre de particules qui arrivent à cet état par sec..

Dans les plasmas, il existe plusieurs types de processus d'excitation et de désexcitation des atomes :

1.-Collisions avec les particules neutres ou électrons dans lesquelles les atomes sont excités dans les niveaux supérieurs - collision du premier ordre.

-Collisions dans lesquelles les états excités sont détruits et il n'y a pas de radiation - collision de second ordre.

2.-Excitation des atomes par l'absorption de quantas de lumière

-Retour des atomes des niveaux supérieurs vers les niveaux inférieurs par une émission spontanée.

Les états excités sont principalement produits et détruits par les collisions, et dans un arc normal au carbone l'efficacité radiative de la source lumineuse est très faible. Si on compare la grandeur de la probabilité de transition de la raie spectrale ($\sim 10^8 \text{ sec}^{-1}$), avec celle de la fréquence de collisions (f_c) ($\sim 10^9 \text{ sec}^{-1}$) on voit que la majeure partie des états excités se perd dans les collisions de second ordre, tandis que seulement une faible fraction des atomes est utilisée pour donner l'émission des quantas de lumière.

On peut dire que la production des ions se fait principalement par les collisions avec les électrons thermiques et rarement par l'absorption des quantas (photoionisation) (peut-être à cause de la faible densité de radiation).

En résumé, dans un arc au carbone qui brûle dans l'air à la pression atmosphérique, le courant électrique chauffe le gaz de la colonne de l'arc, tandis que les températures obtenues commandent l'excitation, l'ionisation et la dissociation des atomes et des molécules.

Les décharges dans les gaz inertes ne sont pas nécessairement thermiques, puisque l'efficacité des collisions de second ordre est faible dans ces gaz. En 1963, KOLESNIKOV⁽¹³⁾ et SOBOLEV⁽¹³⁾ ont fait des expériences dans ces gaz et ils ont trouvé que l'équilibre thermodynamique ne se fait pas au-dessous de 15 ampères.

Les désaccords avec le mécanisme thermodynamique proviennent de la loi de BOLTZMANN pour les niveaux d'énergie supérieurs, de l'équation de SAHA pour les éléments à haut potentiel d'ionisation, et de l'équation de dissociation pour les molécules à haute énergie de dissociation.

I.2.6. L'auto-absorption :

La radiation produite à l'intérieur de la source peut subir une absorption lors de son passage vers l'extérieur. En effet, les atomes et les molécules sont susceptibles d'absorber dans leur état fondamental les radiations émises depuis leurs états excités (l'auto-absorption).

Cette auto absorption se remarque facilement quand on fait l'enregistrement de spectre des raies (voir fig. I.2.).

Puisque dans les zones de l'absorption il existe seulement des atomes dans des états à bas niveaux d'énergie, l'auto-absorption tend à être limitée aux raies à niveau inférieur de basse énergie. C'est surtout le cas pour les raies de résonance. - La raie de résonance est la raie la plus facile à exciter, celle dont le niveau supérieur est inférieur à tous les autres niveaux supérieurs.

Si on travaille avec des concentrations faibles, l'auto-absorption est négligeable puisque la densité de vapeur des atomes absorbants est faible.

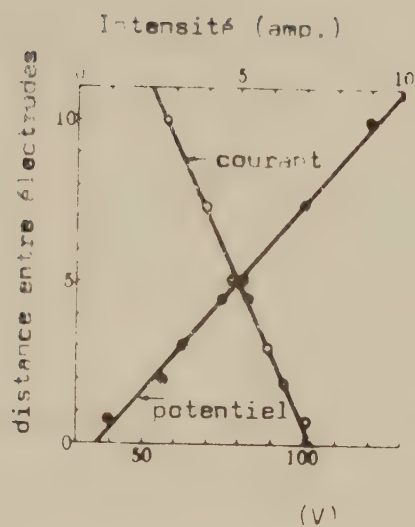


Figure 1.1 - Variations du potentiel et du courant en fonction de la distance entre les électrodes.

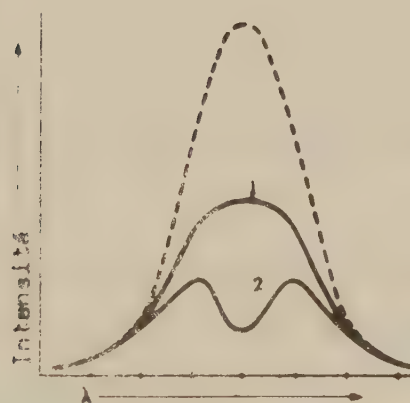


Figure 1.2 - Modification du profil de raie par l'auto-absorption

- (1) L'auto-absorption moyenne
- (2) L'auto-absorption extrême

CHAPITRE II

APPAREILLAGE UTILISE

II.1. SPECTROGRAPHE :

Pour nos expériences, nous avons utilisé un spectrographe Jaco-Ebert modèle N° 7130 avec une distance focale de 3,4 mètres (fig. II.1).

Le réseau employé est à 590 traits/mm. D'après la formule des réseaux par réflexion, on a :

$$\sin i + \sin \theta = k N \lambda \quad \text{II.1.}$$

k : numéro de l'ordre,

N : nombre de traits.

Dans le centre du châssis, cette formule devient :

$$2 \sin i = k N \lambda \quad \text{II.2.}$$

puisque l'angle d'incidence et l'angle de réflexion sont identiques.

Donc , l'inclinaison de réseau pour la raie spectrale au centre de l'émulsion photographique est égale à :

$$2 \sin i = 590 k \lambda \cdot 10^{-7} \quad \text{II.3.}$$

II.1.1. Réseau :

Dans le cas des réseaux où on a simultanément un grand nombre de spectres situés de part et d'autre de la direction d'incidence, chacun étant déterminé par son ordre K, θ étant l'angle d'émergence de la

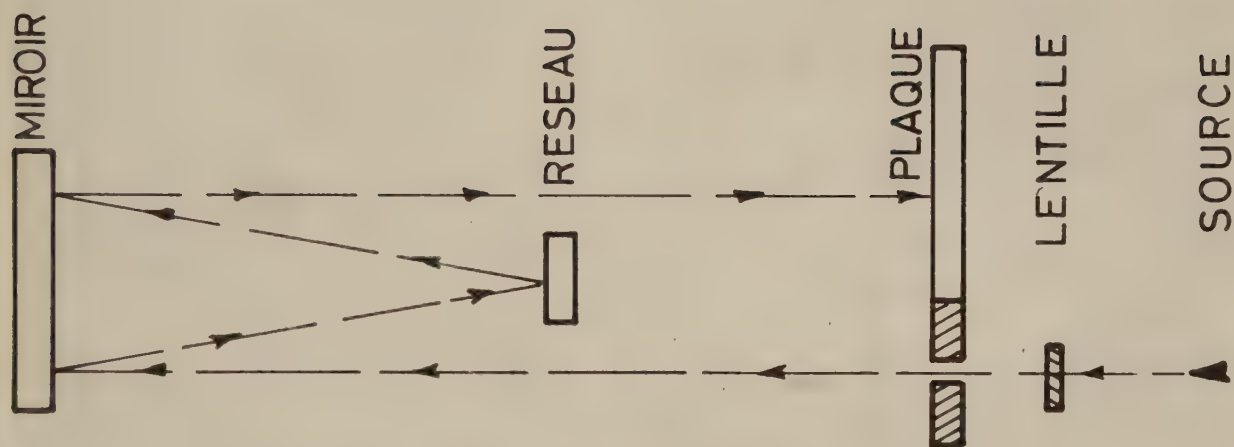
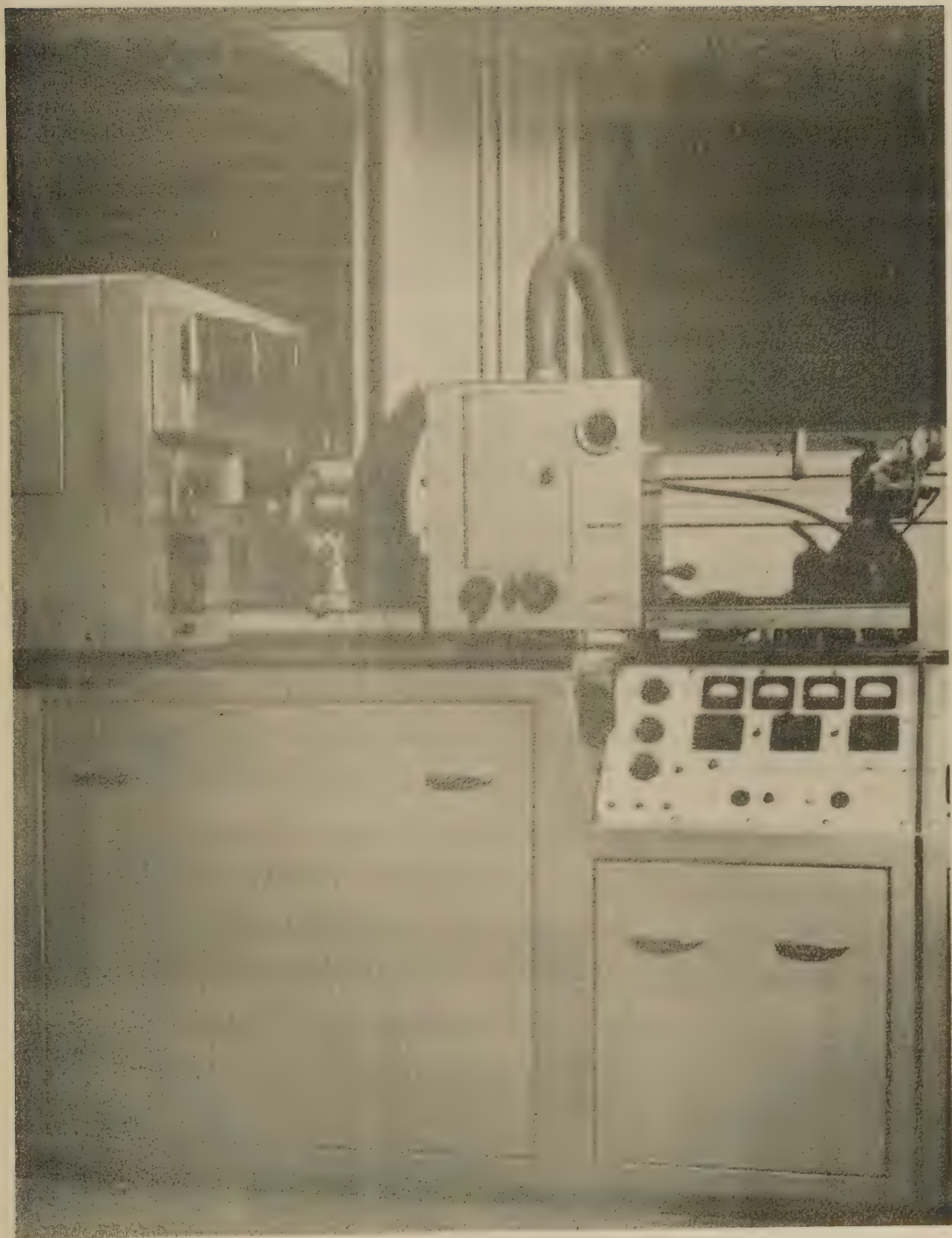


Figure II.I - Banc optique du spectrographe à réseau JACO EBERT



VUE D'ENSEMBLE DU SPECTROGRAPHE JACO EBERT.

radiation de longueur d'onde λ dans l'ordre K et si a est l'intervalle entre deux traits de réseau, on a :

$$a = \frac{A}{N} \quad \begin{array}{l} A = \text{longueur du réseau,} \\ N = \text{nombre total de traits.} \end{array}$$

La dispersion angulaire est donc :

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{k}{a \cos \theta} \quad \text{II.4.}$$

Pour des petits angles $\cos \theta$ peut être confondu avec 1 et $\frac{d\theta}{d\lambda}$ est constant.

Si on prend le réseau à 590 traits/mm, que nous avons utilisé en particulier, on obtient :

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = 5,9 \cdot 10^{-5}$$

(puisque le nombre total de traits sur une longueur de 10 cm. est 590.000).

Dans le plan de focalisation de spectre, on définit la dispersion linéaire par le rapport $dl/d\lambda$ (dl est la distance entre deux raies différentes entre elles de $d\lambda$). La dispersion linéaire est le produit de la dispersion angulaire et de la distance focale du dispositif de focalisation utilisé ; dans les appareils à prisme, elle est fonction de l'indice de réfraction du milieu, et dans les appareils à réseau, du nombre de traits, par unité de longueur et du numéro d'ordre du spectre. La dispersion varie en sens inverse du carré de la longueur d'onde dans le cas du prisme, elle est indépendante de la longueur d'onde dans le cas du réseau.

Pour obtenir la dispersion linéaire dans notre cas, il faut tenir compte de la distance focale qui est 3,4 mètres :

$$3.400 \times 5,9 \times 10^{-5} = 0,2 \text{ mm}/\text{\AA}$$

(dans le premier ordre)

On prend plus couramment l'expression inverse $d\lambda/dl$ pour caractériser la dispersion du prisme ou du réseau qui s'exprime en $\text{\AA}/\text{mm}$, soit $5 \text{ \AA}/\text{mm}$ dans le premier ordre ou $2,5 \text{ \AA}/\text{mm}$ dans le deuxième ordre.

Le pouvoir de résolution d'un réseau est donné par l'expression :

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = KN \quad \text{II.5.}$$

où l'on voit que ce pouvoir de résolution dépend seulement du nombre total de traits du réseau et de l'ordre du spectre. On a donc intérêt à avoir le réseau le plus grand possible. Dans notre cas $N = 59.000$.

Si on travaille vers $4000 \text{ \AA}$ on pourra séparer deux raies distantes de $d\lambda = \frac{\lambda}{R} = \frac{4.000}{59.000} = 0,068 \text{ \AA}$ dans le premier ordre,
et $0,034 \text{ \AA}$ dans le deuxième ordre.

Pour étudier les spectres de raies du lanthane et des lanthanides, il faut utiliser les spectrographes à réseau, ces éléments ayant des spectres très compliqués et très denses dus à leur structure électronique complexe.

Pour les expériences faites à BELGRADE, dans le Laboratoire de M. le Professeur VUKANOVIC, (calculs de distribution radiale des intensités des raies spectrales dans le plasma d'arc), nous avons utilisé un spectrographe à prisme CARL ZEISS de type Q 24 sur lequel on a fait un montage de lentilles et de prisme de DOVE pour obtenir une image horizontale de la partie centrale entre deux électrodes (voir fig. II.2).

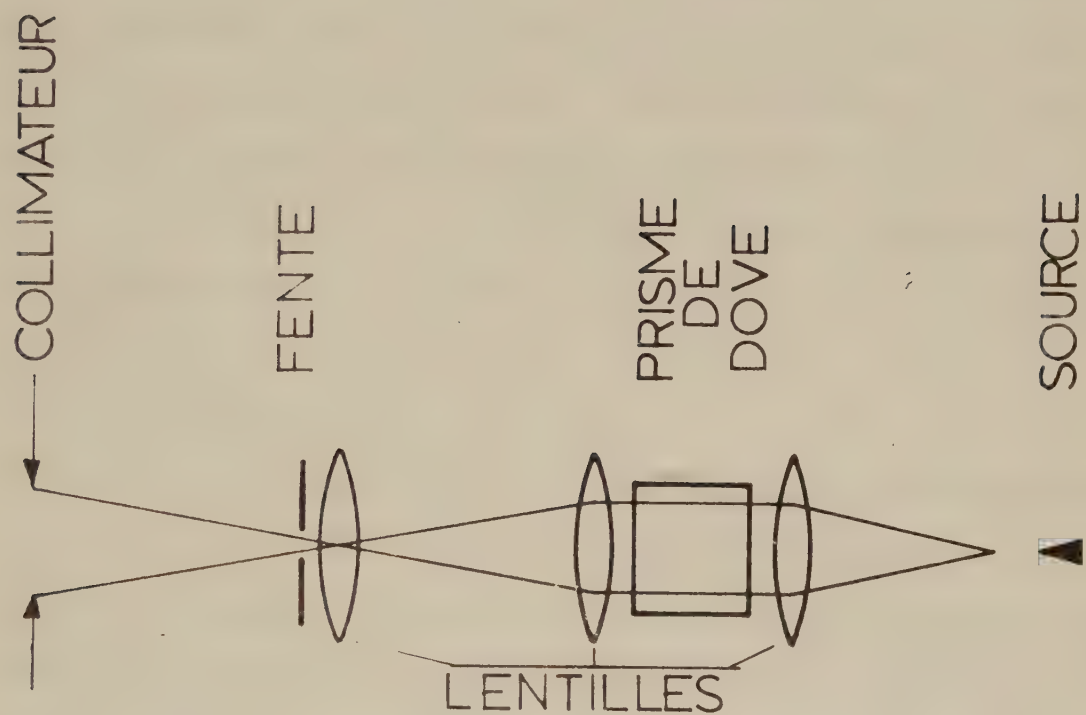


Figure 11. - Schéma optique du spectrographe à prisme CARL ZEISS
avec le montage pour la distribution radiale

II.2. LA SOURCE :

Le spectrographe JACO EBERT est équipé d'une source variable permettant l'arc à courant continu, l'arc alternatif, et l'étincelle.

II.2.1. Arc électrique :

Nous avons surtout utilisé l'arc à courant continu pour lequel le fonctionnement régulier est assuré au moyen d'un ensemble régulateur électronique adapté. En particulier, le voltage appliqué à l'arc est maintenu sensiblement par un système de redresseurs.

Il est possible de contrôler l'intensité du courant dans l'arc à courant continu de 0 à 30 ampères d'une façon continue et dans l'arc alternatif de 0 à 5 ampères.

II.2.2. Electrodes :

Les électrodes utilisées sont en graphite spectrographiquement pur, fournies par PECHINEY. L'échantillon à analyser est d'abord dilué dans le tampon spectroscopique choisi et ensuite mélangé avec de la poudre de graphite spectrographiquement pure (de qualité 208 Carbon-Lorraine) dans les proportions : 1:1. Ce mélange bien broyé est placé ensuite dans l'électrode positive (arc anodique). Les électrodes ont un diamètre extérieur de 6,35 mm et nous avons utilisé des anodes d'une profondeur de 4 mm et de 8,5 mm, avec un cratère de 3 mm de diamètre.

Nous avons utilisé la cathode taillée en pointe, de même diamètre que l'anode.

II.2.3. Atmosphère contrôlée :

L'existence d'un fond continu très prononcé dans les arcs au graphite et surtout la formation des bandes cyanogènes dans le domaine

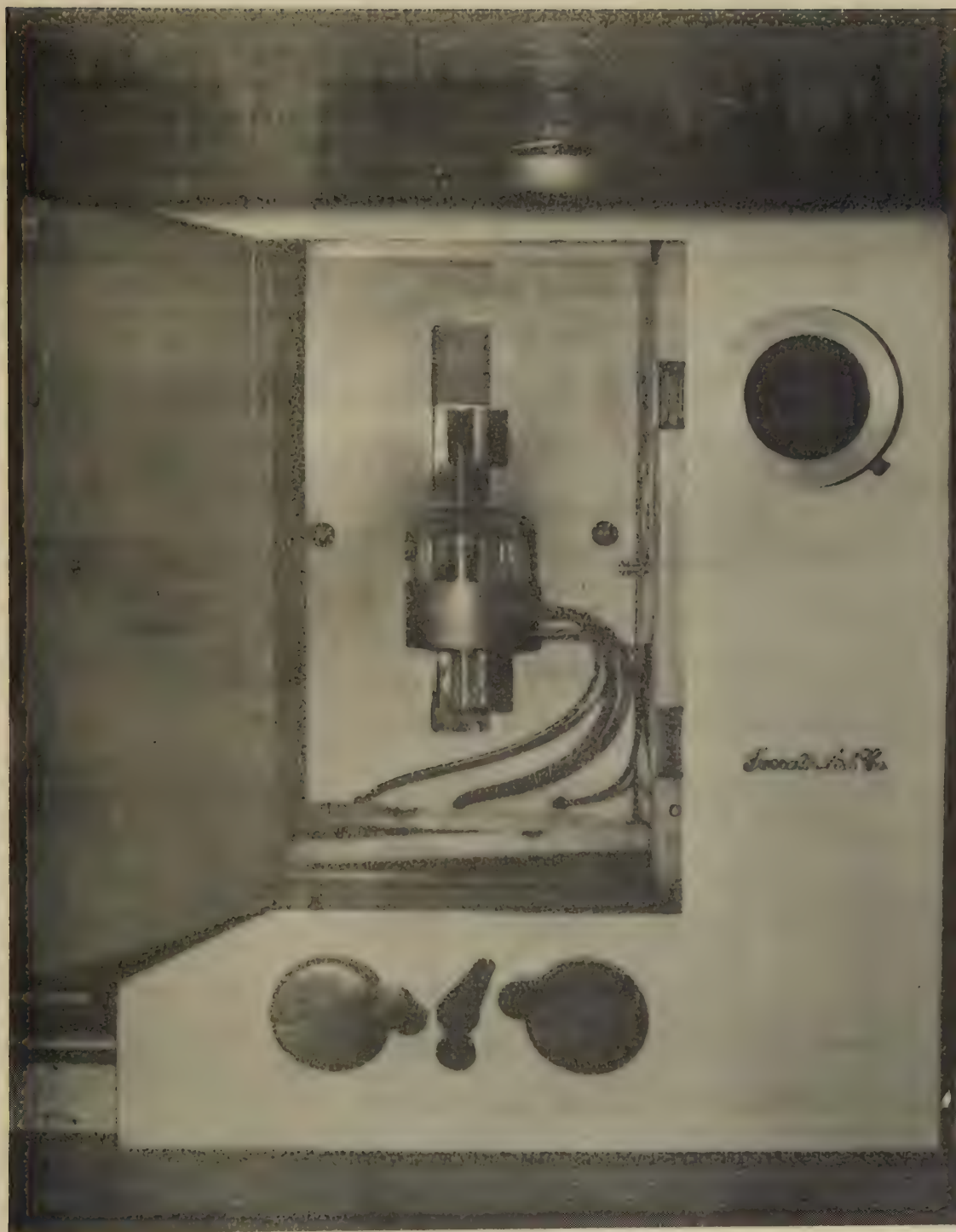


FIG. II.3 - LE SUPPORT METALLIQUE POUR MAINTENIR L'ATMOSPHERE CONTROLEE.

de longueurs d'onde utilisé nous ont contraints à adapter un montage sur l'appareil pour faire nos expériences en atmosphère contrôlée (16,17, 18,19,20,21). Ce montage est constitué d'un support métallique avec une circulation d'eau et avec une arrivée de gaz. Au centre de ce support, un emplacement de $\varnothing$ 6,35 mm. est réservé pour l'électrode, que l'on couvre elle-même d'une cloche en verre ou en silice pour maintenir l'atmosphère choisie autour des électrodes (fig. II.3).

II.3. ENREGISTREMENT DES SPECTRES ET CALIBRAGE DE L'ÉMULSION PHOTOGRAPHIQUE :

II.3.1. Emulsion photographique :

Les spectres produits dans l'arc à courant continu sont enregistrés au moyen des émulsions photographiques.

L'émulsion photographique réalise l'intégration de l'énergie lumineuse reçue pendant un certain temps, ce qui permet d'enregistrer même des rayonnements de très faibles intensités.

Il existe un très grand choix d'émulsions photographiques de sensibilité variable pour chaque domaine de longueur d'onde, pour nos études nous avons utilisé comme émulsion photographique les plaques : Spectroguil Guillemot lente et Spectroguil Guillemot rapide, Kodak B-10, Kodak II-L et les plaques Ilford G-30 Chromatic et Ilford N-30 Ordinary d'un contraste moyen et d'une rapidité moyenne. C'est l'émulsion photographique qui est incontestablement le récepteur le plus utilisé en analyse spectrochimique. Elle permet de comparer, sur un spectre enregistré dans un intervalle assez large de longueurs d'onde, les différentes raies spectrales fournies simultanément par la source. L'étude de l'émulsion développée est l'étude de la densité optique obtenue en traversant cette émulsion par un faisceau lumineux.

Si Φ_0 est le flux lumineux incident, une partie en est absorbée et il ne ressort qu'un flux $\Phi < \Phi_0$. Le rapport :

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0}$$

II.6.

s'appelle la transparence ou facteur de transmission de l'émulsion en ce point.

Le rapport inverse est l'opacité :

$$O = \frac{\Phi_0}{\Phi}$$

II.7.

En général, on utilise la densité optique D ou noircissement :

$$D = \log O = \log \frac{1}{T}$$

II.8.

Le flux spectral (Φ) ou l'intensité de la raie spectrale

(I) peut être obtenue par l'intégration du profil de la raie en question. C'est un travail assez long et on est amené à utiliser les pics des raies spectrales pour représenter les intensités des raies.

II.3.2. Courbe caractéristique d'une émulsion photographique :

Lorsqu'une émulsion photographique est impréssionnée par l'exposition E à un flux lumineux de valeur relative I, la densité optique D qui en résulte est (22)

$$D = \log E$$

II.9.

La détermination de la courbe caractéristique peut se faire en utilisant une raie d'intensité relative I que l'on obtient par variation de l'exposition E à l'aide du secteur logarithmique ou avec des filtres à plusieurs échelons. Puisque l'exposition est le produit de I par le temps t, la variation de t entraîne une variation de E à laquelle correspond la valeur de densité optique D (voir fig. II.4.).

Figure II.4 - Courbe caractéristique d'une émulsion photographique

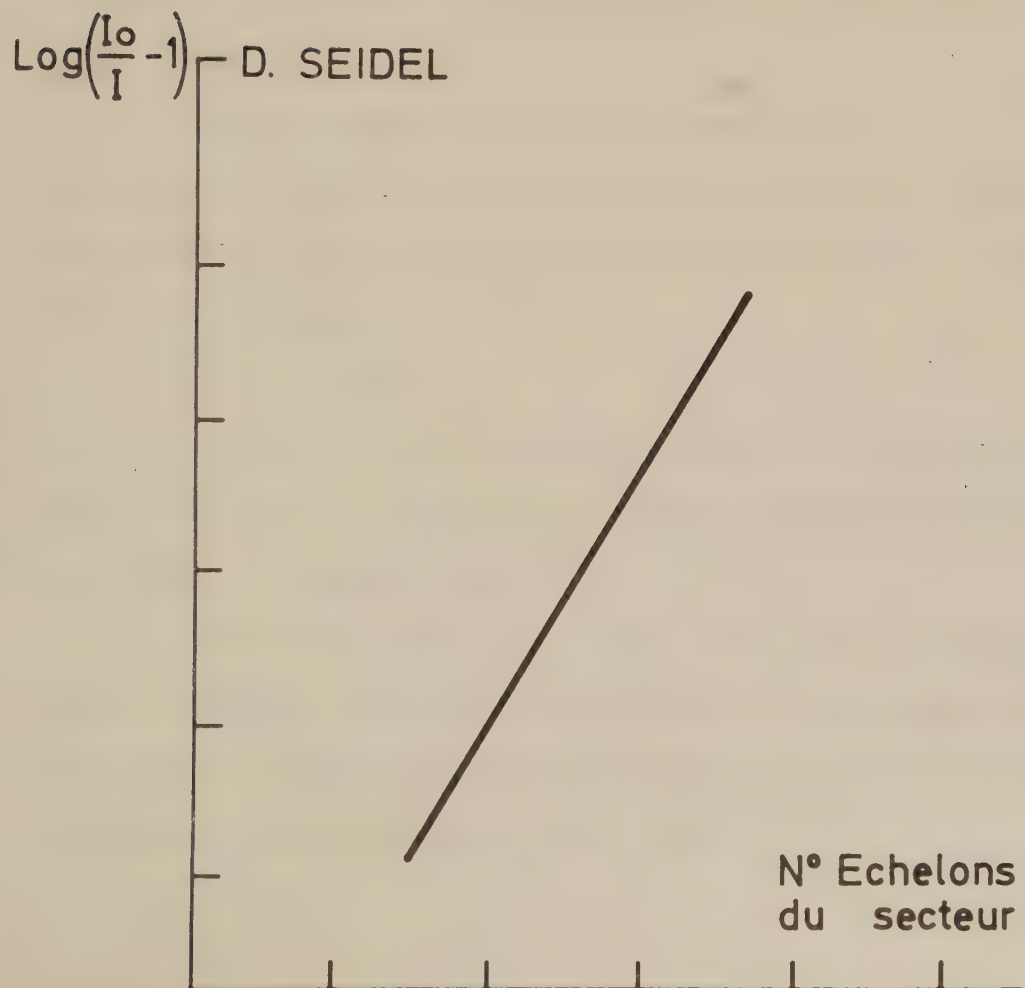
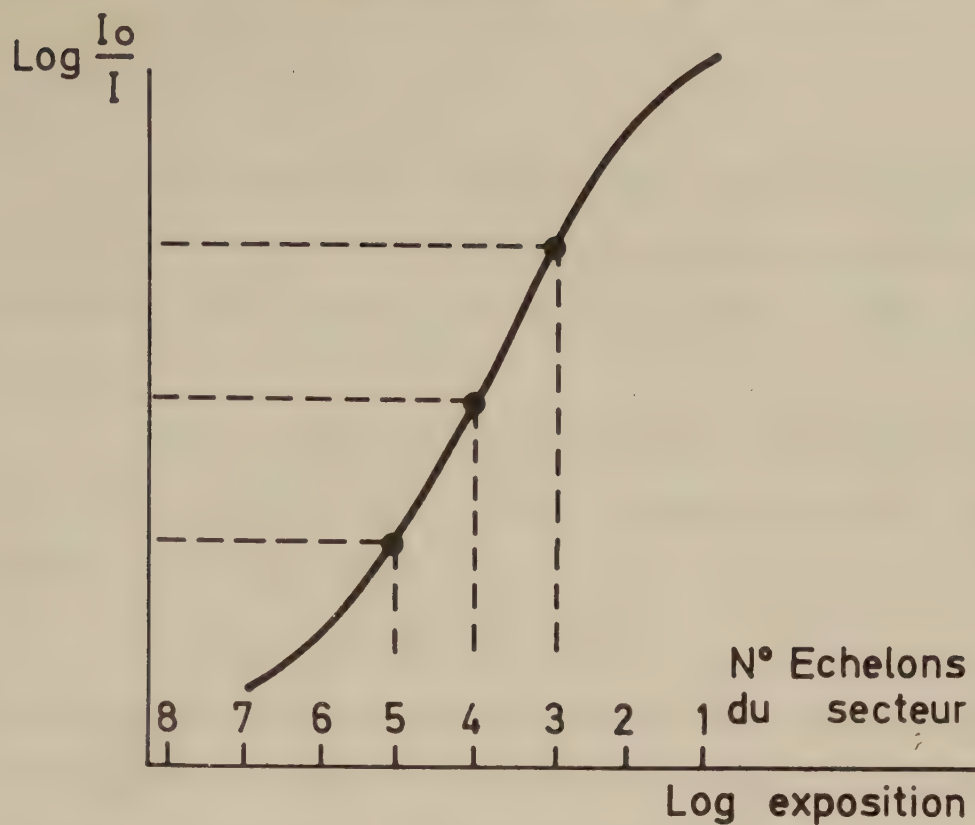


Figure II.5 - Courbe caractéristique d'une émulsion photographique

On remarque que la courbe n'est rectiligne que pour certaines valeurs et que pour des intensités trop faibles ou trop fortes elle s'incurve ; ces intensités ne peuvent donc être utilisées pour les calculs.

Pour essayer d'améliorer l'analyse quantitative en utilisant même les intensités faibles, SEIDEL a suggéré de remplacer la densité optique par l'expression :

$$D_{\text{SEIDEL}} = \log \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) \quad \text{II.10.}$$

qui donne une courbe caractéristique pratiquement linéaire même pour de très faibles expositions. Le principe de SEIDEL s'est avéré particulièrement pratique dans la détermination des rapports d'intensités de raies : (voir fig. II.5.).

Si on regarde la courbe précédente (fig. II.4.), on voit que la partie rectiligne de la caractéristique forme avec l'abscisse un angle (θ). La tangente de cet angle s'appelle contraste ou gamma d'une émulsion photographique.

$$\gamma = \text{tg } \theta \quad \text{II.11.}$$

Plusieurs facteurs peuvent modifier γ : la durée de développement de la plaque, la nature du révélateur, la nature de l'émulsion photographique, la longueur d'onde.

Différents auteurs ont fait l'étude des transformations des densités optiques en intensités relatives en tenant compte précisément de ce contraste de l'émulsion photographique. Nous allons donner ici l'exemple de la transformation P de KAYSER (23,24) :

$$P = D - X D_s$$

II.1.

D = densité optique,

D_s = correction de SEIDEL pour la densité optique correspondante,

X = une constante de transformation, fonction de la longueur d'onde.

Pour obtenir X il faut choisir deux couples de raies : un couple de raies d'intensités fortes et un autre d'intensités faibles. Le rapport de l'écart entre les différences d'intensités des raies fortes ($a \Delta D$) et les différences d'intensités des raies faibles ($b \Delta D$) à l'écart entre les différences des corrections de SEIDEL pour ces mêmes raies, donne la valeur de :

$$X = \frac{a \Delta D - b \Delta D}{a \Delta D_s - b \Delta D_s} \quad \text{II.13.}$$

à partir de P on calcule Y :

$$Y = \frac{\Delta P}{\Delta Y} \quad \text{II.14.}$$

ΔY : est le rapport d'intensités de deux échelons voisins.

II.3.3. Le triplet du zinc :

Nous avons cherché à obtenir un contrôle de l'exactitude des rapports d'intensité mesurés qui soit à la fois simple et sûr. Le calibrage rigoureux des plaques est une opération assez longue et qui exige en outre une reproductibilité absolue des différentes phases de traitement des plaques. Nous avons mis au point une méthode d'étalonnage interne des rapports d'intensités, valables spécifiquement pour chaque spectre enregistré sur la plaque. Comme nous utilisons le zinc dans nos expériences de mesure des températures, nous effectuons simplement le calibrage des plaques par la mesure des rapports d'intensité des raies

du zinc correspondant aux transitions $4^3P^{\circ} - 6^3S$. Les raies de ce triplet ont théoriquement des intensités proportionnelles à 5 : 3 : 1,66, les longueurs d'onde sont : $3072.062 \text{ \AA}$, $3035.781 \text{ \AA}$ et $3018.352 \text{ \AA}$, respectivement ⁽²⁵⁾. La raie $3072.082 \text{ \AA}$ est, en outre, utilisée pour la mesure de température. Nous avons aussi utilisé les intensités théoriques des raies appartenant à des transitions $4^3P^{\circ} - 4^3D$ pour calibrer la plaque autour de $3300 \text{ \AA}$ (les plaques photographiques présentent généralement des discontinuités de caractéristique autour de $3100 \text{ \AA}$).

Nous avons pu vérifier que les rapports d'intensités SEIDEL permettaient d'obtenir des rapports d'intensités corrects. Par exemple, la moyenne de 20 mesures pour une plaque donne pour les rapports d'intensités des raies du triplet : 5,442 au lieu de 5 ; 3,280 - 3, 1,656 - 1,66 (voir tableau II.1.). Les valeurs mesurées des intensités SEIDEL des raies du triplet sont portées en fonction de $\log 5, 3, 1,66$, ce qui donne la pente de la droite de SEIDEL. La figure II.6 nous montre que les pentes expérimentales ont un gamma faiblement supérieur à 1.

II.4. DENSITOMETRE :

Deux appareils ont été utilisés pour mesure les densités optiques des raies spectrales :

II.4.1. - Microdensitomètre MD3 CDC à enregistrement.

II.4.2. - Spectroprojecteur double comparateur Fuëss avec lecture directe des densités optiques ou des transparences.

TABLEAU II.1.

Rapports d'intensité des raies du zinc correspondant aux
transitions $4^3P^o - 6^3S$

$\frac{Zn\ 3036}{Zn\ 3018}$	$\frac{Zn\ 3072}{Zn\ 3018}$	$\frac{Zn\ 3072}{Zn\ 3036}$
3,335	5,230	1,568
3,232	5,207	1,611
3,116	4,894	1,570
3,136	5,182	1,652
3,264	5,143	1,575
3,246	5,500	1,694
3,102	5,008	1,614
2,554	4,139	1,620
2,852	4,638	1,626
3,134	5,094	1,625
3,002	4,879	1,625
3,338	5,563	1,666
3,236	5,454	1,685
3,463	5,957	1,720
3,714	6,549	1,763
3,698	6,364	1,721
3,417	5,803	1,698
3,483	5,840	1,676
3,530	6,118	1,732
3,751	6,278	1,673

moyenne 3,280 5,442 1,656

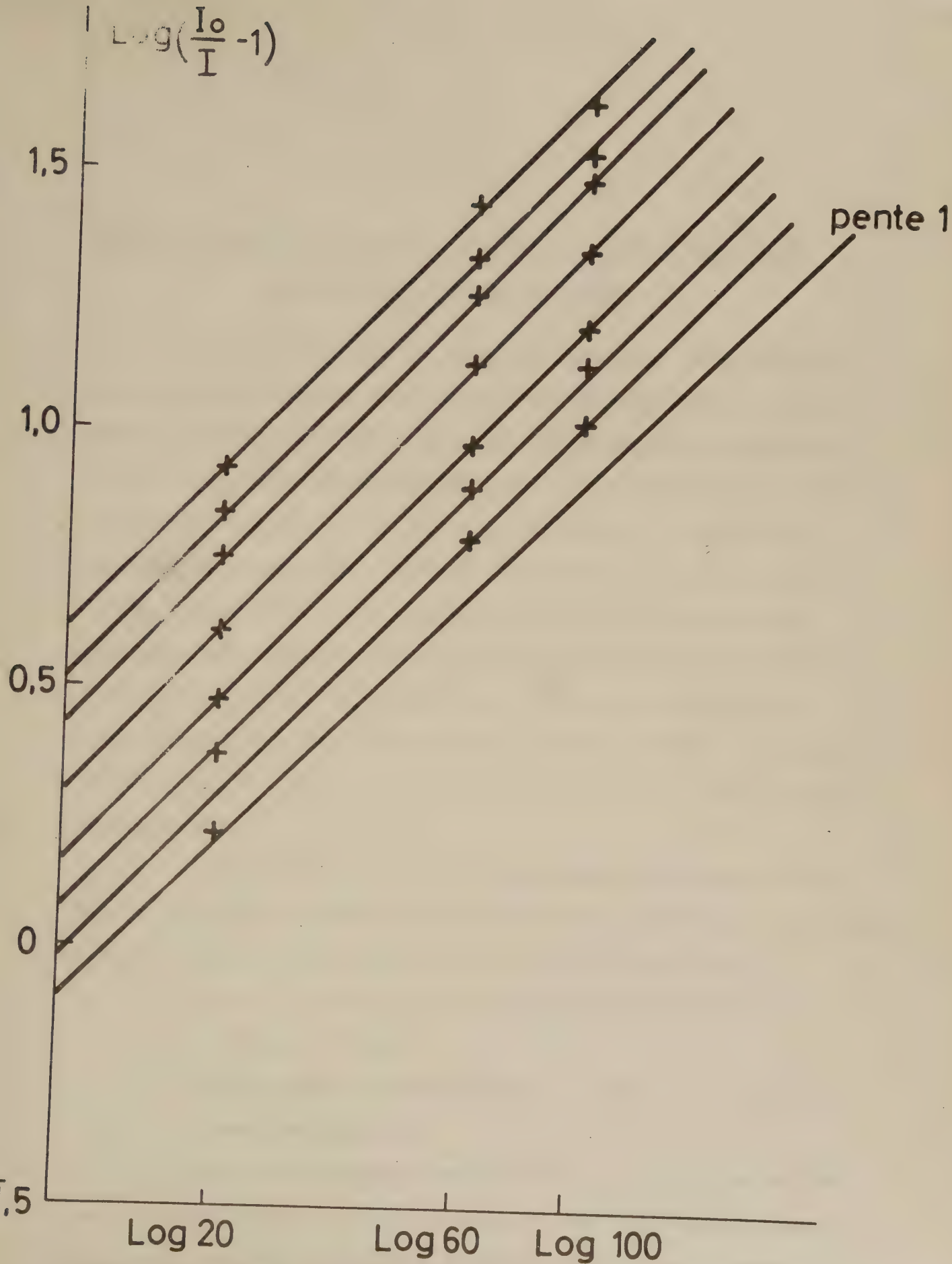


Figure II.6 - Courbes caractéristiques obtenues au moyen du triplet du zinc correspondant aux transitions $3p^2 \rightarrow 3p$

CHAPITRE III

EXAMEN DES CONDITIONS D'EMISSION DU SPECTRE DU LANTHANE DANS L'ARC

ANALYTIQUE PAR LA METHODE EMPIRIQUE

Traditionnellement les analystes recherchent les conditions d'émission les meilleures pour l'élément à doser en variant un certain nombre de paramètres. Pratiquement, les analyses spectrographiques sont faites en mélangeant une faible proportion du matériau à analyser avec du graphite en poudre et d'un tampon spectroscopique, c'est-à-dire une substance susceptible d'améliorer les conditions d'émission. Ce mélange est introduit dans le cratère de l'anode. Les analystes ont développés pour beaucoup d'éléments et pour les divers types de matériaux un grand nombre de "recettes" qui permettent d'effectuer les analyses dans les meilleures conditions, soit pour abaisser les limites de détection, soit pour obtenir une bonne reproductibilité dans l'analyse quantitative.

La recherche des meilleures conditions pour effectuer une analyse se fait selon une méthode déterminée que nous qualifierons d'empirique, car dans la majeure partie des cas elle ne prend pas en compte :

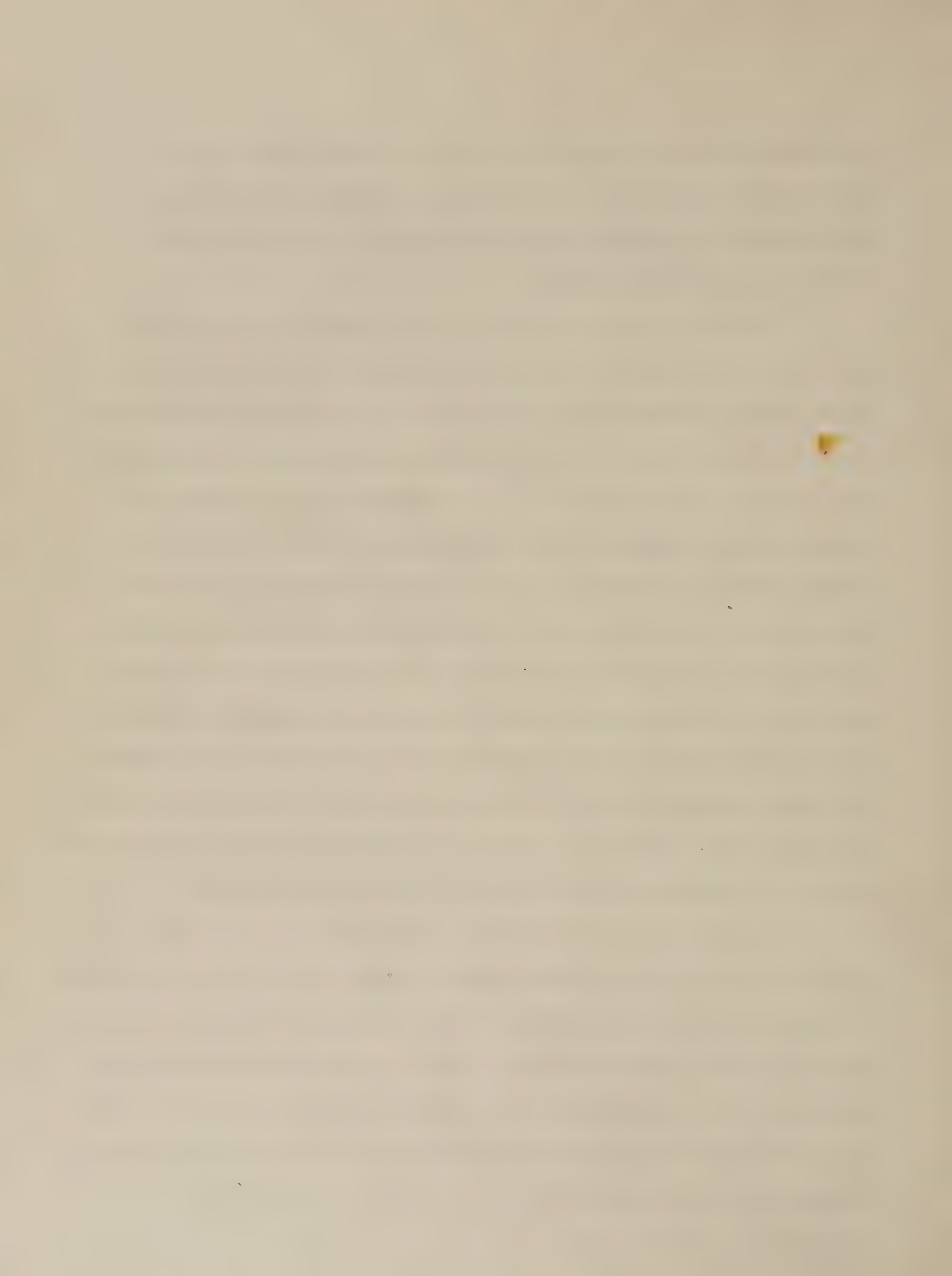
1. Les paramètres quantiques des raies d'émissions observées (niveaux d'énergie).
2. Les paramètres thermodynamiques du plasma d'arc (température, pression d'électron).

Le but de la recherche est de définir la nature du mélange et les conditions opératoires qui permettent d'obtenir le meilleur résultat analytique pour un problème donné. Nous montrerons que cette recherche peut

être grandement facilitée par l'examen des phénomènes sous un angle beaucoup plus fondamental, c'est-à-dire en employant les méthodes de spectroscopie des plasmas (méthodes développées principalement pour les besoins de l'astrophysique).

Au début de cette étude nous avons employé la méthode empirique dans le but d'améliorer le dosage des terres rares dans des matériaux divers. En particulier, initialement, nous voulions déterminer quel était l'effet de l'anion du tampon spectroscopique (celui-ci est généralement un sel), sur le dosage (26,27). Le problème était à l'époque d'une grande importance pratique car la spectrographie d'arc était la seule méthode permettant de doser les terres rares à des teneurs très faibles (du niveau de la dizaine de ppm). La formidable complexité des spectres surtout pour un mélange de terres rares rendait la question très compliquée. Dans l'intervalle, de puissantes méthodes sont apparues qui ont radicalement supplantées la spectrographie d'arc. Ces méthodes sont notamment la cathodo luminescence qui utilise des propriétés de luminescence de diverses terres rares (europium et erbium, par exemple dilués dans des matrices solides), la spectrographie de masse et l'analyse par activation.

La spectrographie d'arc reste la méthode la moins onéreuse, mais elle est aussi la plus incertaine comme ce travail le démontrera d'ailleurs. L'analyse des terres rares dans les échantillons de roches et de sols, au point de vue de la teneur relative, a pris une grande importance pour les géologues et les petrographes. La répartition relative des terres rares est un indicateur géologique extrêmement intéressant et qui a été particulièrement étudié en relation avec les analyses des roches lunaires.



Au cours de l'étude par la méthode empirique nous avons réalisé que d'importants phénomènes se produisaient qui se rattachaient d'une façon générale au comportement des terres rares dans des plasmas "froids". Nous avons décidé de définir les bases des phénomènes en utilisant l'arc comme modèle commode et maniable de plasma. Les résultats obtenus peuvent apparemment être transposés sans difficultés à d'autres types de plasmas artificiels plus difficiles à réaliser expérimentalement, et aussi à certains types de plasmas naturels (étoiles) dont l'étude du point de vue des terres rares commence à se développer en astrophysique.

Du fait du coût des méthodes de haute précision (environ 2.000 F. et quinze jours de travail pour une analyse complète par spectrométrie de masse pour un échantillon), l'étude du dosage par spectrographie d'arc, reste un objectif de recherche valable, comme le montre les travaux présentés à l'occasion d'un récent colloque du CNRS (28).

De très nombreux articles ont été publiés qui décrivent des recherches par les méthodes que nous allons exposer (toutefois assez peu de ces articles sont consacrés aux terres rares). Ces articles donnent parfois l'impression d'une certaine confusion. Accompagnés d'une grande masse de données expérimentales, ils ne dégagent que rarement les principes généraux permettant d'expliquer les phénomènes observés (22,29,30,31,32).

Nous avons donc essentiellement tenté de définir des conditions expérimentales particulièrement favorables empiriquement, et, ces conditions une fois connues, nous avons tenté d'expliquer les phénomènes et les causes profondes dans ce cas particulier.

Les principaux paramètres dont on dispose pour étudier un problème de dosage par la méthode empirique sont :

III.1.- La nature chimique du tampon spectroscopique.

III.2.- L'intensité du courant.

III.3.- La forme chimique de l'échantillon.

III.4.- La nature de l'atmosphère gazeuse.

III.5.- Le type d'anodes utilisées.

III.6.- Le fond continu.

Nous avons étudié les différents paramètres expérimentaux en relevant les courbes intensités-temps d'arçage au moyen d'une plaque photographique mobile, permettant d'enregistrer le spectre d'émission à des intervalles de temps successifs réguliers après le début de l'arçage. Les différentes raies d'émission intéressantes sont ensuite mesurées au moyen du densitomètre et leur variation d'intensité relative en fonction du temps d'arçage obtenue.

III.1. NATURE CHIMIQUE DU TAMPON SPECTROSCOPIQUE :

Si l'on emploie du lanthane, par exemple, sous forme d'oxyde (La_2O_3), sans aucune addition, l'arc électrique même à un ampérage assez élevé (15 à 20 ampères) ne donne pas une température des électrodes suffisante pour vaporiser une quantité suffisante de terres rares de façon à maintenir un arc stable. BAUER ⁽³³⁾ et LOPEZ de AZCONA ⁽³⁴⁾ ont fait de nombreuses expériences en ajoutant dans les oxydes de terres rares d'autres oxydes métalliques dont la volatilité à la température des électrodes était supérieure à celle des oxydes des terres rares, ce qui permet d'augmenter la concentration de vapeur dans la zone de décharge et par conséquent de donner un arc beaucoup plus stable. Néanmoins, la majeure partie des terres rares se volatilise juste avant et après que l'arc devienne instable. Une volatilisation sélective se produit. Ceci est illustré sur la fig. III.1 tirée des travaux de V.A. FASSEL et H.A. WILHELM. ⁽³⁵⁾

Les mêmes auteurs ⁽³³⁾ se sont aperçus que l'on pouvait obtenir une meilleure reproductibilité en ajoutant de la poudre de graphite au mélange. C'est la méthode employée couramment pour les analyses des poudres en arc à courant continu. En effet, le graphite ajouté au mélange échantillon-tampon spectroscopique facilite le passage dans le plasma des substances minérales.

L'effet du tampon spectroscopique est parmi les plus importants que l'on observe dans le plasma d'un arc électrique. Divers sels mélangés aux échantillons peuvent provoquer des variations considérables des intensités des raies spectrales. ^(26, 35, 37, 38, 39)

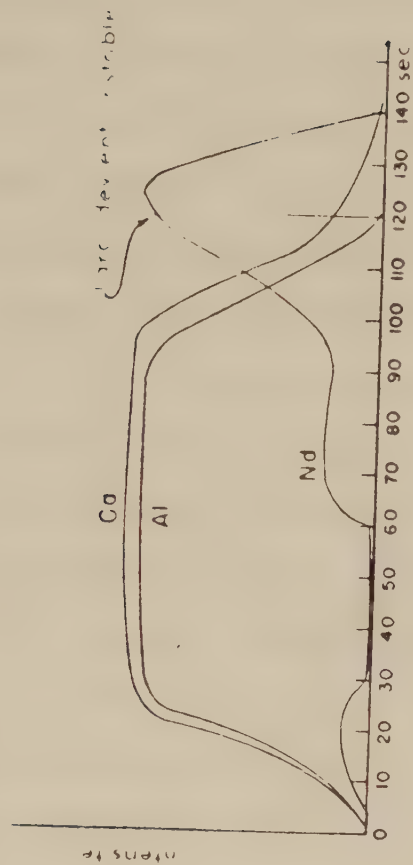


Figure III.1 - Courbes de volatilisation de calcium, aluminium et néodyme

Nous avons fait une étude sur le comportement du lanthane vis-à-vis de différents tampons spectroscopiques. En général, dans une anode de $\emptyset 3 \times 4$ mm on introduit 40mg de produit, soit 0,23mg du composé du lanthane calculé sur le lanthane, une quantité variable du tampon spectroscopique comprise entre 2mg et 20mg, le reste étant le graphite en poudre. Nous exprimons habituellement ces concentrations en pourcentage en poids la masse totale étant toujours de 40mg.

Les courbes obtenues représentant l'intensité d'une raie de LaII en fonction du temps d'arcage sont représentées fig. III.2. à fig. III.6. Ces courbes ont été établies dans les mêmes conditions (gaz carbonique, intensité de courant 7 ampères).

La fig. III.2 représente l'émission du lanthane pour un mélange ne contenant pas de tampon spectroscopique sel minéral, c'est-à-dire pour le graphite en tant que tampon spectroscopique.

La fig. III.3. représente l'émission du lanthane lorsque le tampon est un sel de rubidium. L'émission d'une raie du cation de la matrice est également représentée. Deux sels (sulfate et chlorure) à des concentrations différentes dans le mélange ont été employés.

La fig. III.4 représente l'émission du lanthane dans les mêmes conditions, pour les sels de potassium, la fig. III.5. illustre le cas des sels de sodium et la fig. III.6. celui des sels de strontium.

La fig. III.2 montre qu'en présence du graphite la volatilisation s'effectue assez régulièrement. Malgré cet avantage les analystes n'utilisent pas ce mélange car le fond continu est dans ce cas très intense, et par conséquent les raies analytiques "sortent" moins bien. D'autre part, les mélanges sont très sensibles au phénomène de volatilisation sélective.

D La II 3846,0 Å

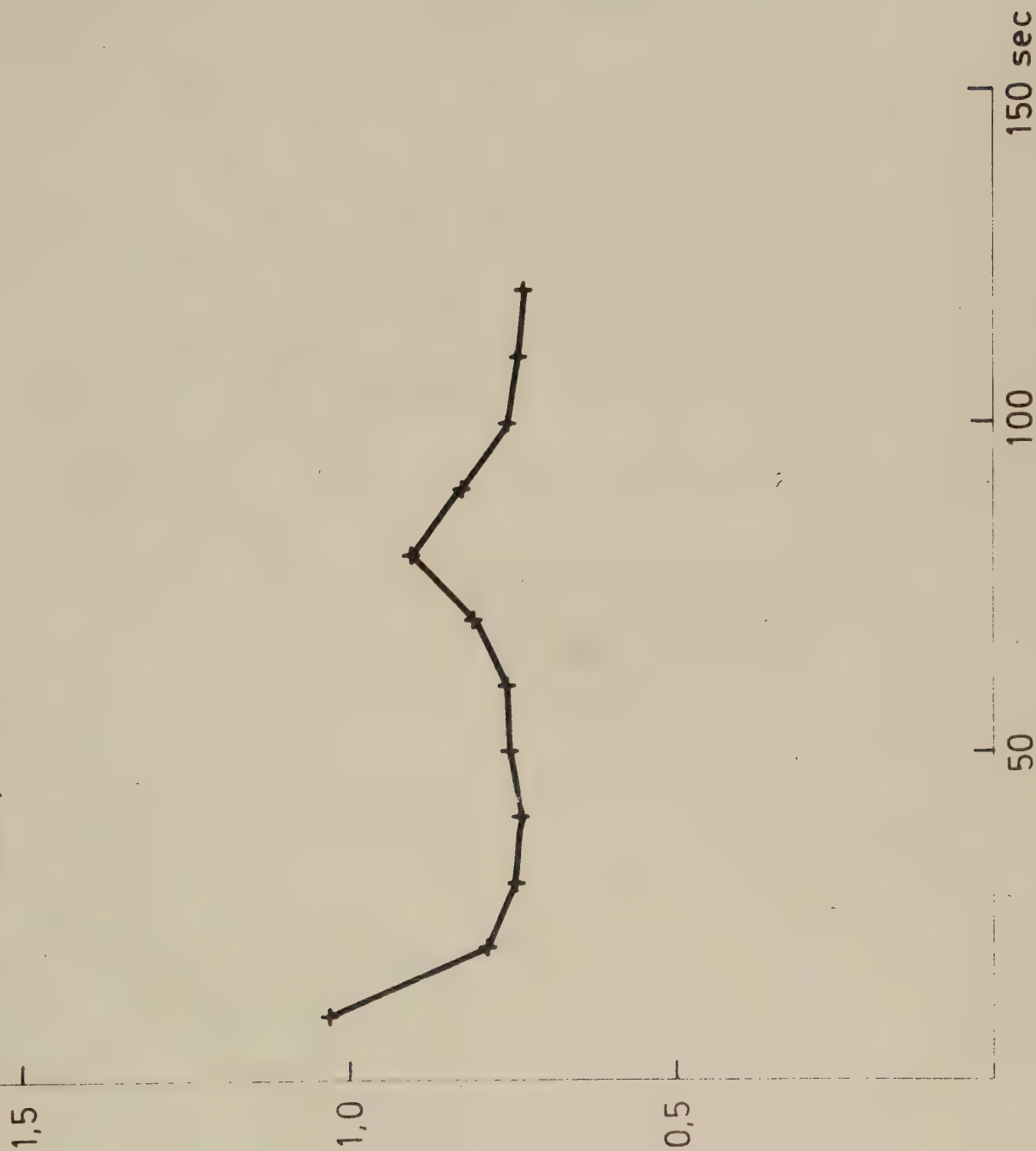


Figure III.2 - Courbes de volatilisation du lanthane pour le graphite en tant que tampon spectrographique

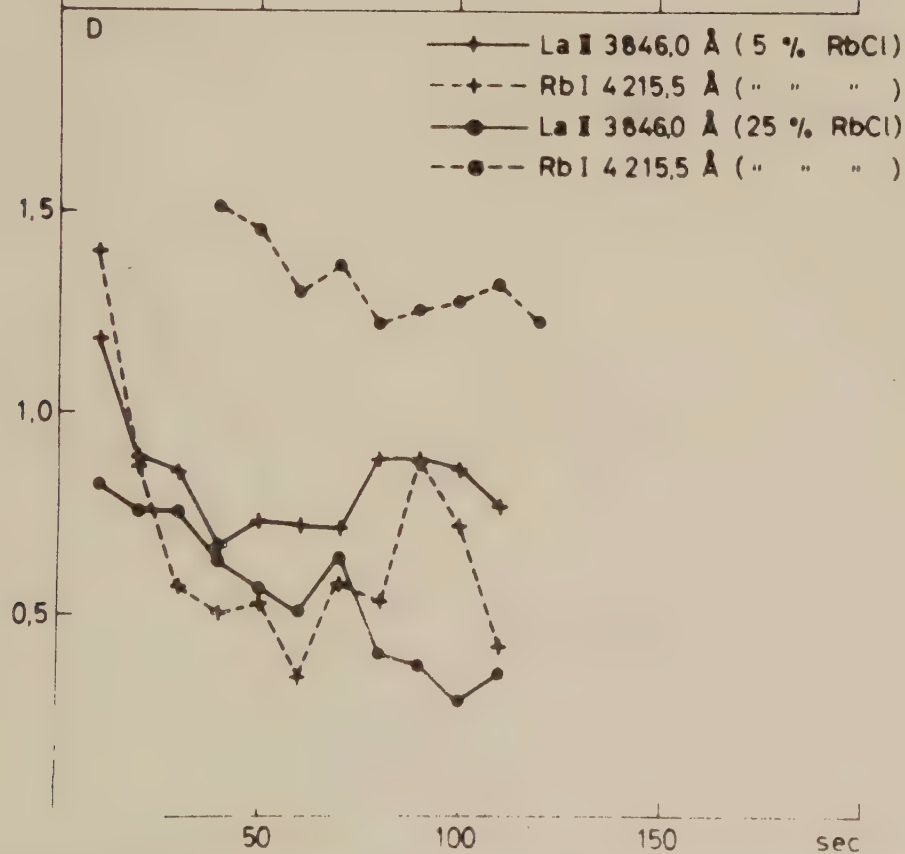
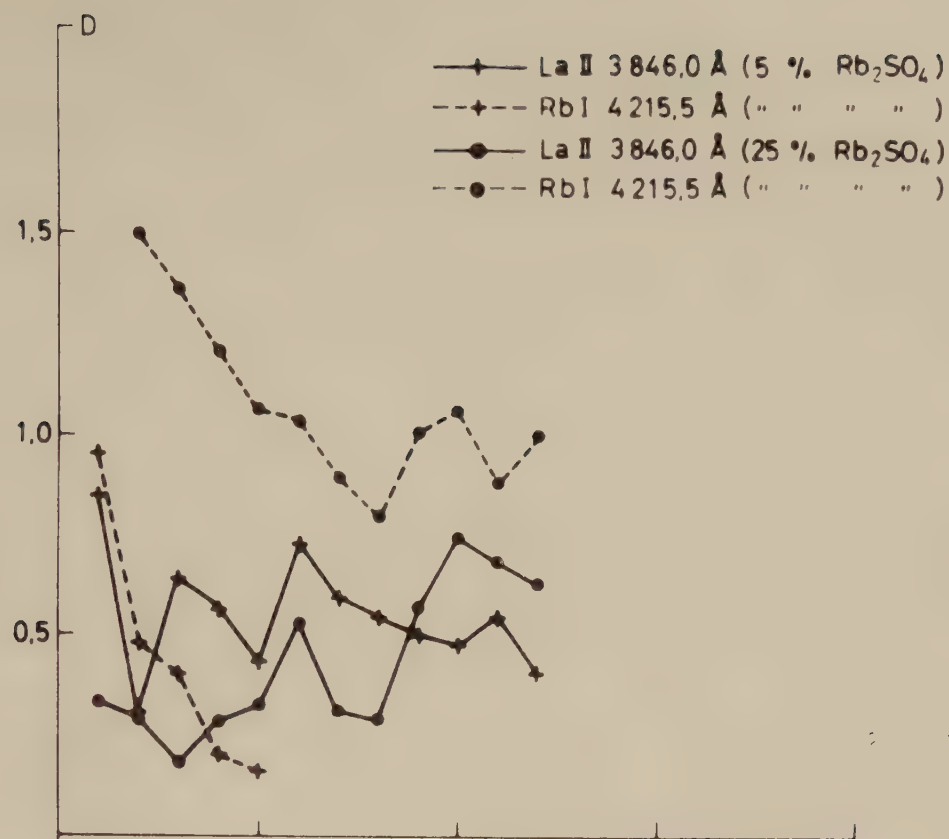


Figure III.2 - Courbes de volatilisation du lanthane lorsque le tampon spectroscopique est Rb_2SO_4 ou RbCl . L'émission du cation du tampon spectroscopique est également représentée.

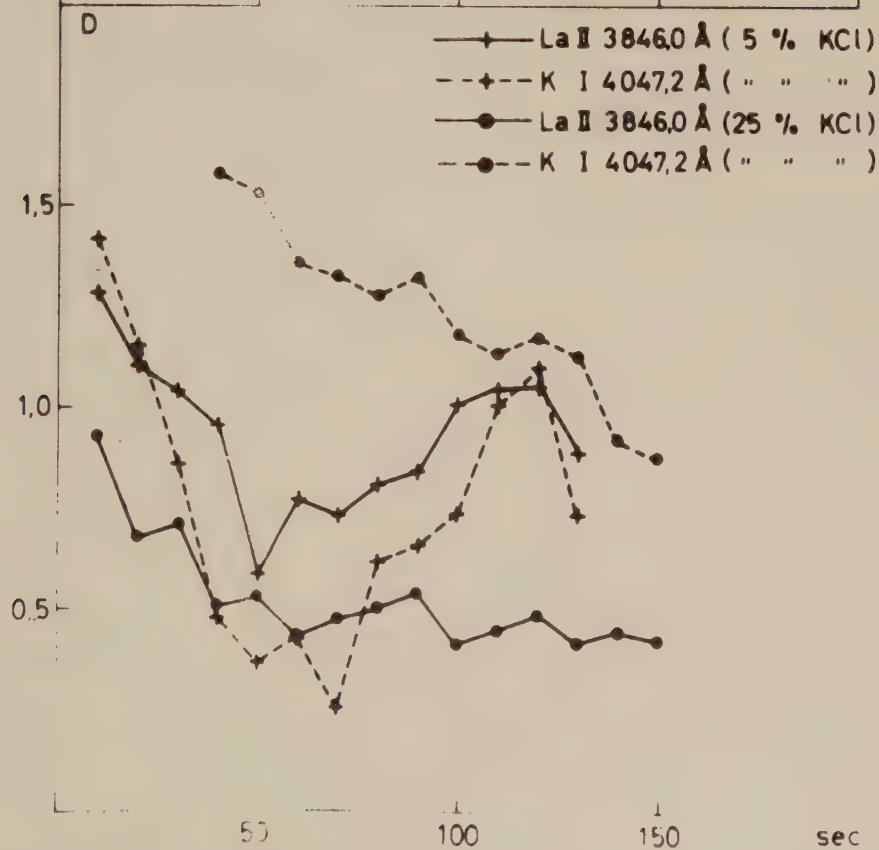
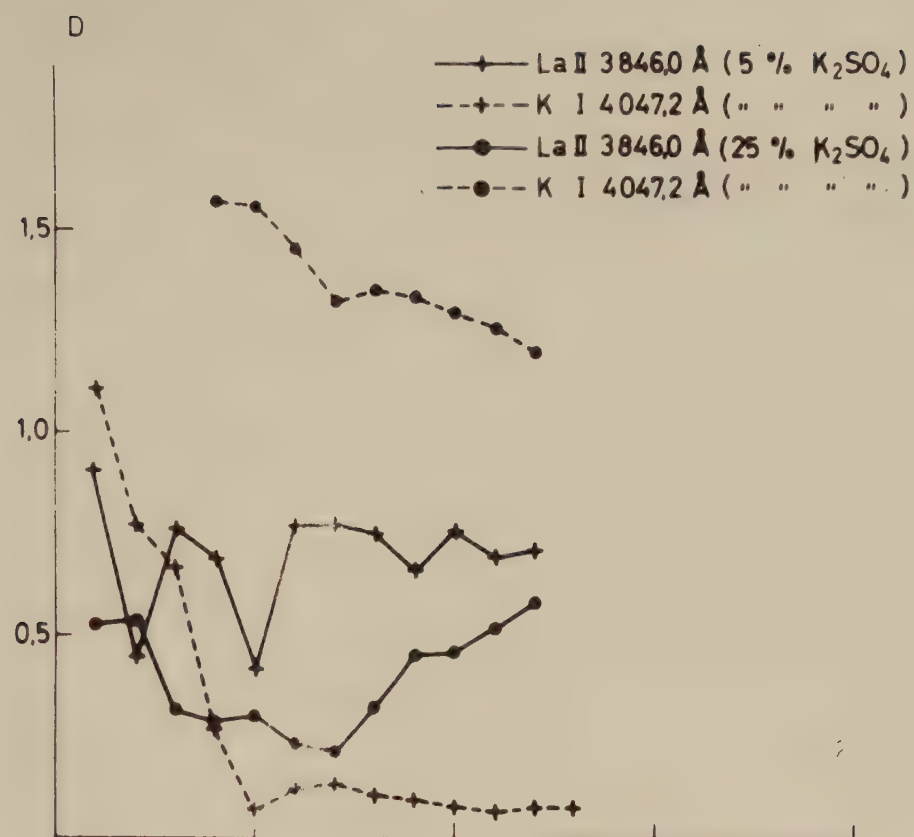


Figure 111. — Courbes de volatilisation du lanthane et du potassium
 lorsque le tampon spectroscopique est K_2SO_4 ou KCl

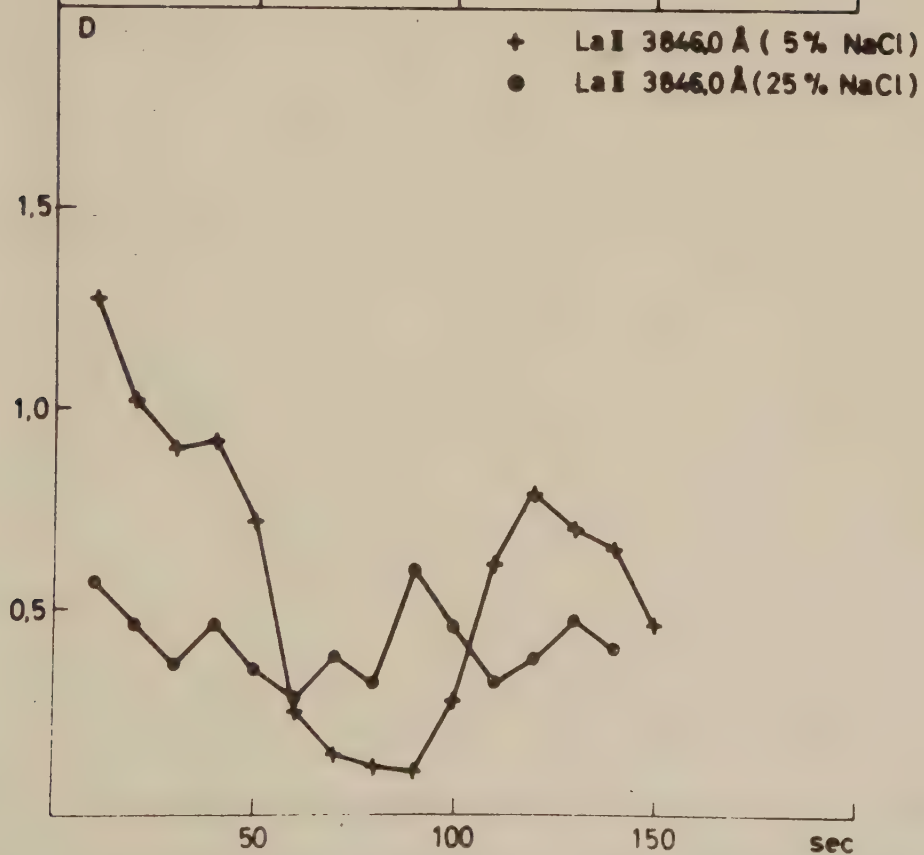
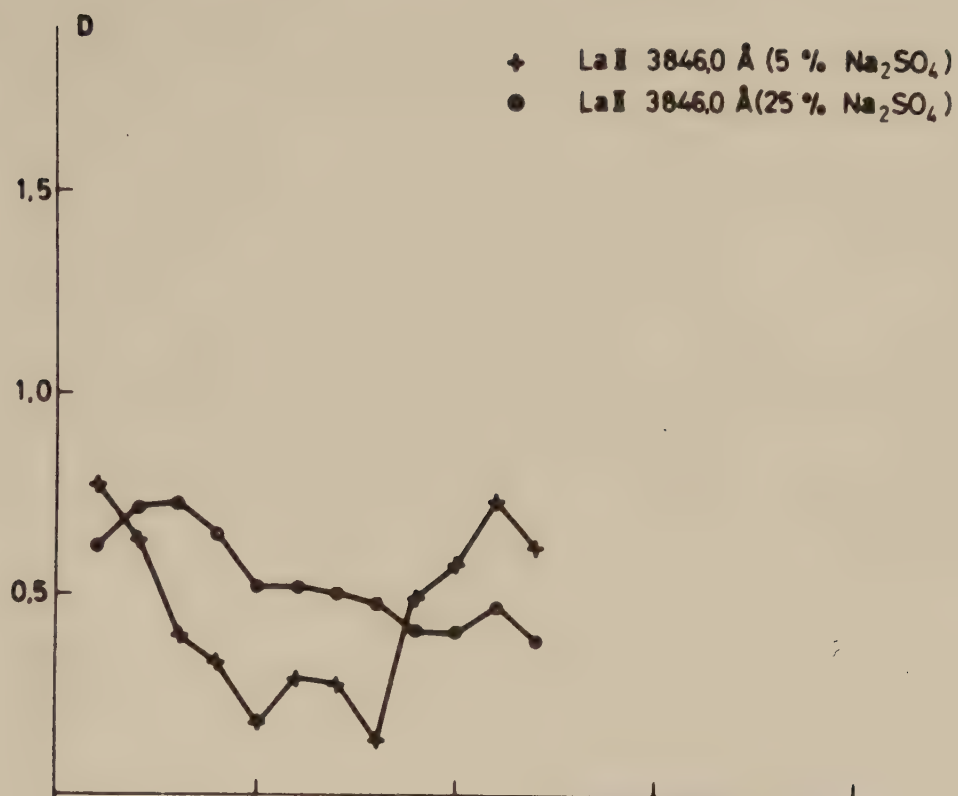


Figure III.5 - Courbes de volatilisation du lanthane pour Na_2SO_4 et NaCl en tant que tampon spectroscopique.

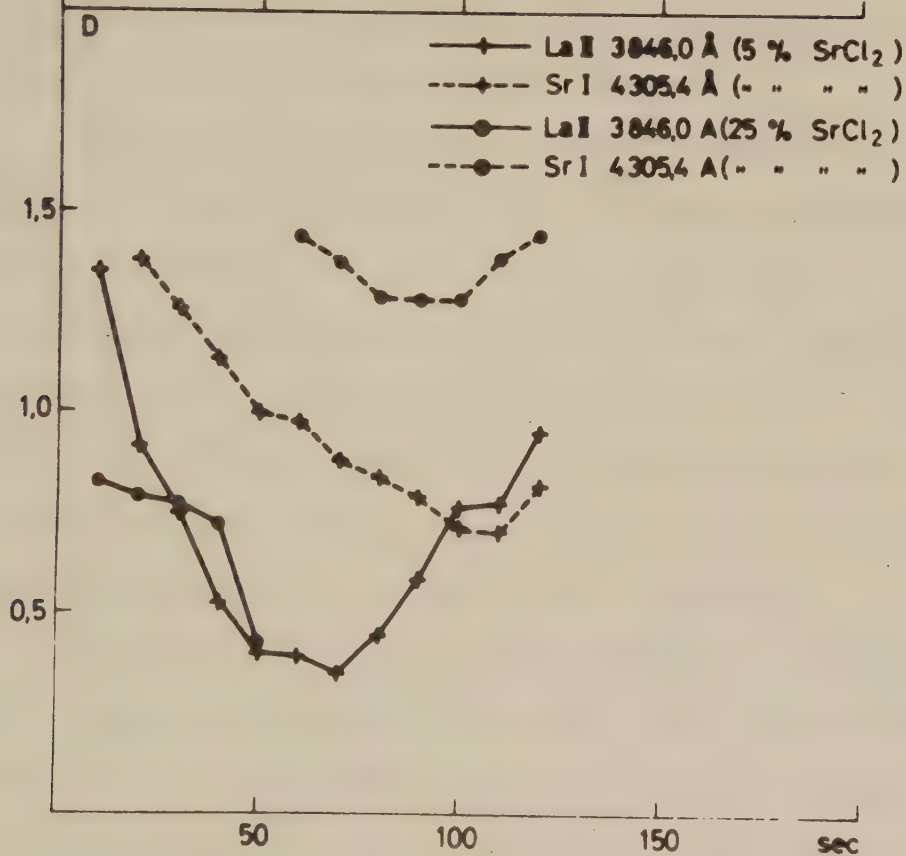
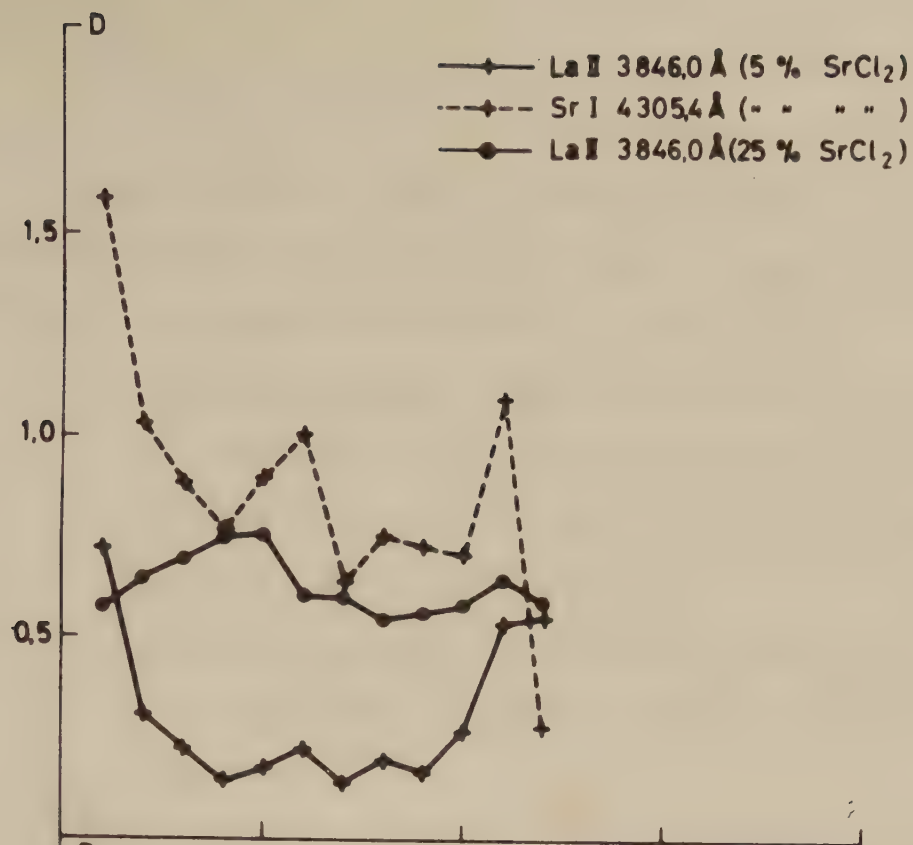


Figure III.6 - Courbes de volatilisation du lanthane et du strontium pour SrSO_4 et SrCl_2 en tant que temps spectroscopiques.

Les fig. III.3. à III.6. montrent des irrégularités parfois importantes de l'émission en fonction du temps d'arcage. L'influence du tampon spectroscopique se décompose en trois facteurs :

1. La nature du cation - Cette influence est bien connue et elle a été reliée par plusieurs auteurs à la valeur du potentiel d'ionisation du cation du tampon qui commande la température du plasma d'arc (40, 41, 42).
2. La nature de l'anion - Cette influence est plus subtile et n'a fait jusqu'à présent l'objet que de considérations empiriques (27,41).
3. La concentration du tampon spectroscopique - D'après nos essais, ce paramètre paraît important (43).

Les résultats expérimentaux présentés mettent tout d'abord en évidence l'influence du troisième facteur. Dans le cas des mélanges contenant 5% de chlorures (Rb - fig. III.3, K - fig. III.4, Na - fig. III.5, Sr - fig. III.6), l'intensité de la raie de lanthane décroît au début, passe par un minimum, puis croît de nouveau ; suivant en cela sensiblement l'émission du cation du tampon. L'émission est donc hétérogène. Cependant, si la concentration du tampon passe à 25% (mêmes figures), on observe une importante amélioration de la régularité de l'émission.

Le comportement est totalement différent, si le tampon est un sulfate, pour certains cations. Les courbes III.3 et III.4 montrent que l'émission est plus régulière quand la concentration du tampon est de 5% que lorsque cette même concentration est de 25%, ceci pour les sulfates de Rb et de K. De plus, l'émission du cation de la matrice n'est pas comparable à celle du lanthane. Ce comportement est par contre analogue à celui

des chlorures dans le cas des sulfates de sodium et de strontium.

D'autre part, on remarque qu'en général et surtout au début de l'arcage, l'intensité relative de l'émission du lanthane est plus forte pour les tampons chlorures que pour les tampons sulfates. Elle est aussi plus forte pour le mélange contenant la plus faible teneur en tampon.

Les courbes illustrent les compromis nécessaires dans l'analyse quantitative. En effet, on a intérêt avant tout à obtenir une émission régulière, même au dépend d'une certaine diminution de l'intensité relative. D'autre part, l'exemple du comportement des sulfates de K et de Rb (le premier est un tampon d'emploi courant en spectrographie d'arc) montre qu'il faut utiliser les tampons avec précaution. Selon la méthode empirique un analyste recherchant les tampons les plus adaptés à l'analyse du lanthane choisirait d'après nos documents expérimentaux d'effectuer son analyse en utilisant les chlorures alcalins, surtout KCl et RbCl, en concentration assez importante. (Il pourrait d'ailleurs employer aussi bien les fluorures alcalins dans les mêmes conditions, les fluorures donnant également des courbes régulières).

En général, l'influence des tampons spectroscopique sur les conditions d'émission est rattachée au potentiel d'ionisation du cation. AHRENS et TAYLOR ⁽²⁹⁾ donnent, d'après les travaux de SEMENOVA, le tableau suivant reliant les potentiels d'ionisations aux températures dans le plasma d'arc :

TABLEAU III.1

<u>ELEMENT</u>	<u>POTENTIEL d'IONISATION</u> (eV)	<u>TEMPERATURE</u> (°K)
K	4,339	3.200
Na	5,138	3.700
Sr	5,692	3.800
Ca	6,111	4.300
Mg	7,644	5.400
C	11,3	7.700

Ce qui distingue donc les mélanges contenant du potassium par rapport aux mélanges contenant seulement la matière à analyser et du graphite, c'est la température. Le pourcentage d'atomes ionisés présents dans le plasma va dépendre de cette température et du potentiel d'ionisation de l'élément ; par exemple AHRENS et TAYLOR ⁽²⁹⁾ donnent les valeurs suivantes pour le pourcentage d'ionisation en fonction de la température pour K, Ca et Zn.

TABLEAU III.2

T°K	K	Ca	Zn
8.000	85	46	4
6.000	40	8	0,5
4.000	3	0,5	0,01

Le potentiel d'ionisation du lanthane (5,614 eV) est voisin de celui du calcium (6,11 eV). Par conséquent, on aura un pourcentage de La II à peu près comparable à celui de Ca II d'après le Tableau III.2. Or, les raies analytiques utilisées pour le lanthane sont des raies de La II comme la raie 3846,0 Å utilisée pour suivre l'émission du lanthane fig. III.2 à III.6. On a donc intérêt à priori à favoriser la proportion de cette espèce, donc à utiliser un tampon donnant une température élevée. Là encore on aperçoit la nécessité du compromis puisque d'après ce raisonnement le graphite serait le tampon idéal ; cependant nous savons que le rapport signal/bruit est défavorable (comparer la faible différence d'intensité entre l'émission pour le graphite seul fig. III.2 et l'émission en présence du tampon). En fait, on est conduit à une conclusion opposée puisque les matrices à base de KCl ou RbCl semblent les plus satisfaisantes. D'après nos résultats le critère température paraît être un bien mauvais guide pour le choix à priori d'un tampon.

Dans le cas de l'ionisation des atomes de lanthane, il y a une complication particulière due au fait que pour cet élément la molécule diatomique LaO est particulièrement stable (pot. de dissociation 8,2 eV). Par conséquent, cette molécule peut ne pas être dissociée à des températures de l'ordre de celles observées pour les sels alcalins du tableau III.1. Cette molécule a un spectre de bandes dans différents domaines de longueurs d'onde et sa présence est aisément décelée dans certains spectres d'arc, en particulier au moyen de la tête de bande d'émission à

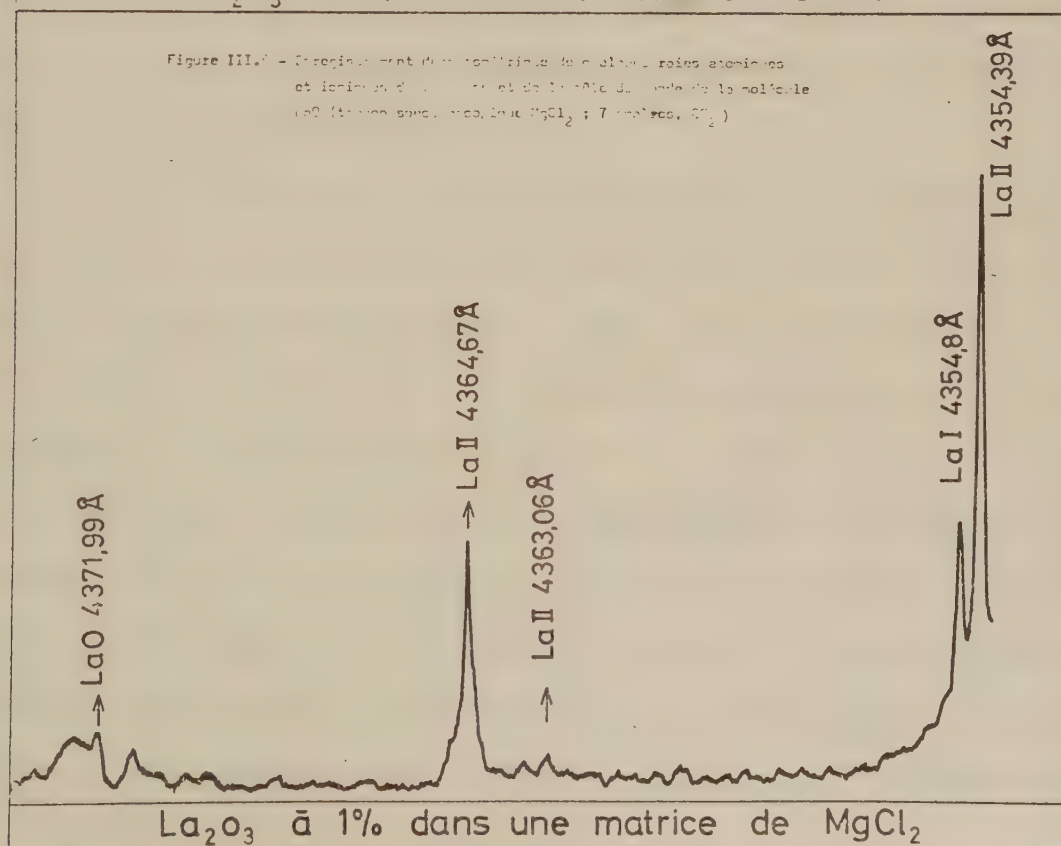
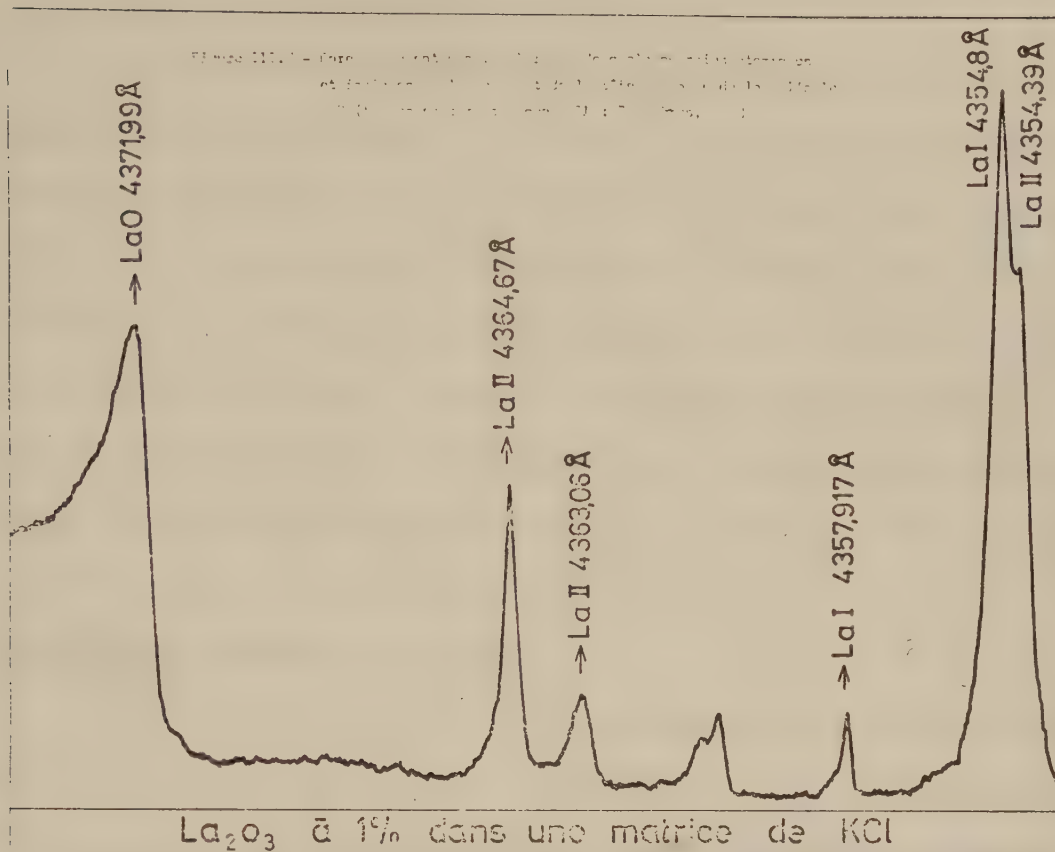
4371,9 Å. Les fig. III.7 et III.8 représentent l'émission de cette bande et celles de quelques raies de La II et La I. On voit que pour le mélange contenant le tampon spectroscopique dont le cation a un bas potentiel d'ionisation (KCl fig. III.7), la bande LaO a une intensité relative plus grande. On remarque aussi le rapport inverse des intensités des raies La I 4354,8 Å et La II 4354,39 Å lorsque l'on passe de KCl à MgCl_2 (fig. III.8).

Un autre paramètre habituellement considéré : l'énergie d'excitation des raies d'un spectre donné, n'a que peu d'importance dans le cas de La II. Ce potentiel d'excitation des raies du spectre ionique est faible : il est de l'ordre de 3 à 4 eV.

En ce qui concerne l'influence de l'anion du tampon spectroscopique, les fig. III.3 à III.6 montrent qu'elle n'est pas négligeable puisque des différences marquées sont observées. Les analystes rattachent ces différences de comportement aux propriétés physiques des sels ou oxydes utilisés. Ces propriétés sont présentées Tableau III.3 pour les tampons que nous avons utilisés. C'est naturellement la volatilité du sel qui serait l'argument principal pour expliquer par exemple l'avantage des tampons chlorures alcalins par rapport aux tampons sulfates. Cependant, cet argument à lui seul ne permet pas d'évaluer l'intérêt d'un tampon puisque, par exemple CaF_2 sera un meilleur tampon que CaCl_2 bien que son point d'ébullition soit nettement supérieur. De même les sulfates ne se volatilisent certainement pas en tant que tels dans l'arc mais se décomposent plutôt à l'état d'oxydes auparavant.

TABLEAU III.3

	<u>P. de fusion</u>	<u>P. d'ébullition</u>
RbCl	715	1.390
Rb ₂ SO ₄	1.060	1.700
Rb ₂ O	d.400	
KCl	776	1.500
KF	846	1.505
K ₂ SO ₄	Tr 588 Pf 1.069	1.689
K ₂ O		
NaCl	801	1.413
NaF	988	1.695
Na ₂ SO ₄	884 transf. 241	---
Na ₂ O		1.275
SrCl ₂	873	1.250
SrSO ₄	1.605	---
SrO	2.430	
CaCl ₂	772	1.600
CaF ₂	1.360	2.500
CaSO ₄	200	
CaO	2.572	2.850
MgCl ₂	708	1.412
MgSO ₄	d 1.124	
MgO	2500 - 800	
ZnO	1.800	



L'influence du tampon spectroscopique est quelquefois plus spectaculaire à des ampérages plus élevés que celui utilisé pour les expériences reproduites fig. III.1 à fig. III.6, comme nous le verrons en discutant la question de l'influence de l'intensité. Alors la volatilité du tampon spectroscopique joue un grand rôle et conduit en fait à un système continuellement variable en fonction du temps d'arçage (4). Avec une basse intensité on conserve le tampon assez longtemps comme le montre les courbes reproduisant l'émission du cation du tampon en fonction du temps d'arçage (fig. III.3 à fig. III.6).

III.2. INFLUENCE DE L'INTENSITE DU COURANT :

La densité du signal optique obtenue depuis l'élément à doser dans le plasma d'arc dépend de l'intensité du courant électrique. Cette intensité, à son tour, modifie le comportement des tampons spectroscopiques. Si bien qu'il est nécessaire d'étudier l'influence des deux facteurs pour choisir les conditions opératoires.

Les courbes fig. III.9 à III.12 représentent l'émission d'une raie de La II en fonction du temps d'arçage pour des concentrations du tampon spectroscopique (fig. III.9 : K_2SO_4 , fig. III.10 : KCl , fig. III.11 : CaF_2 , fig. III.12 : ZnO) de 50% dans le mélange, l'arçage s'effectuant à une intensité de courant de 15 ampères, dans une atmosphère de gaz carbonique et pour diverses formes chimiques de l'échantillon à analyser (influence qui sera discutée plus loin). Les courbes montrent que pour certains tampons à cette intensité de courant, une hétérogénéité considérable est observée. La courbe fig. III.9, tampon K_2SO_4 , en particulier, montre un minimum prononcé de l'émission après 80 sec. d'arçage, suivi

d'un important maximum (dit réémission). Si l'on suit l'émission du cation du tampon (le potassium) on s'aperçoit que cette émission cesse au niveau du minimum. Par conséquent, on a dans ce cas une disparition rapide du tampon, et la "réémission" correspond au passage à un tampon graphite seul, donc à un plasma beaucoup plus "chaud". Ce comportement est illustré par la fig. III.13 (pour un courant de 12 ampères) qui montre comment le rapport des intensités d'une raie ionique et d'une raie atomique du lanthane croît avec le temps d'arçage.

La fig. III.10 montre que lorsque le tampon est KCl le comportement de l'émission est différent comme nous l'avions déjà vu pour une intensité de 7 ampères. Cette fois l'émission décroît rapidement, mais régulièrement. Ceci montre que la différence entre KCl et K_2SO_4 n'est pas due seulement à la volatilité du sel, car si l'élimination du tampon se fait à peu près dans le même temps, il n'y a pas pour KCl de réémission, donc l'arçage se fait dans des conditions plus homogènes.

La fig. III.11 montre qu'une émission relativement régulière pour cette intensité de courant peut être obtenus au moyen d'un tampon CaF_2 . L'émission se prolonge assez longtemps, cependant là encore l'anion a une grande influence puisque si le tampon est $CaCl_2$, l'émission est plus brève et irrégulière, du type de celle observée pour KCl.

La fig. III.12. montre que pour un tampon d'oxyde de zinc qui a un potentiel d'ionisation très élevé (9,39 eV) l'émission est très brève par rapport aux autres tampons. Cependant, si l'intensité du courant est réduite, une émission régulière et de longue durée peut être obtenue dans cette matrice (à 5,7 et 9 ampères par exemple).

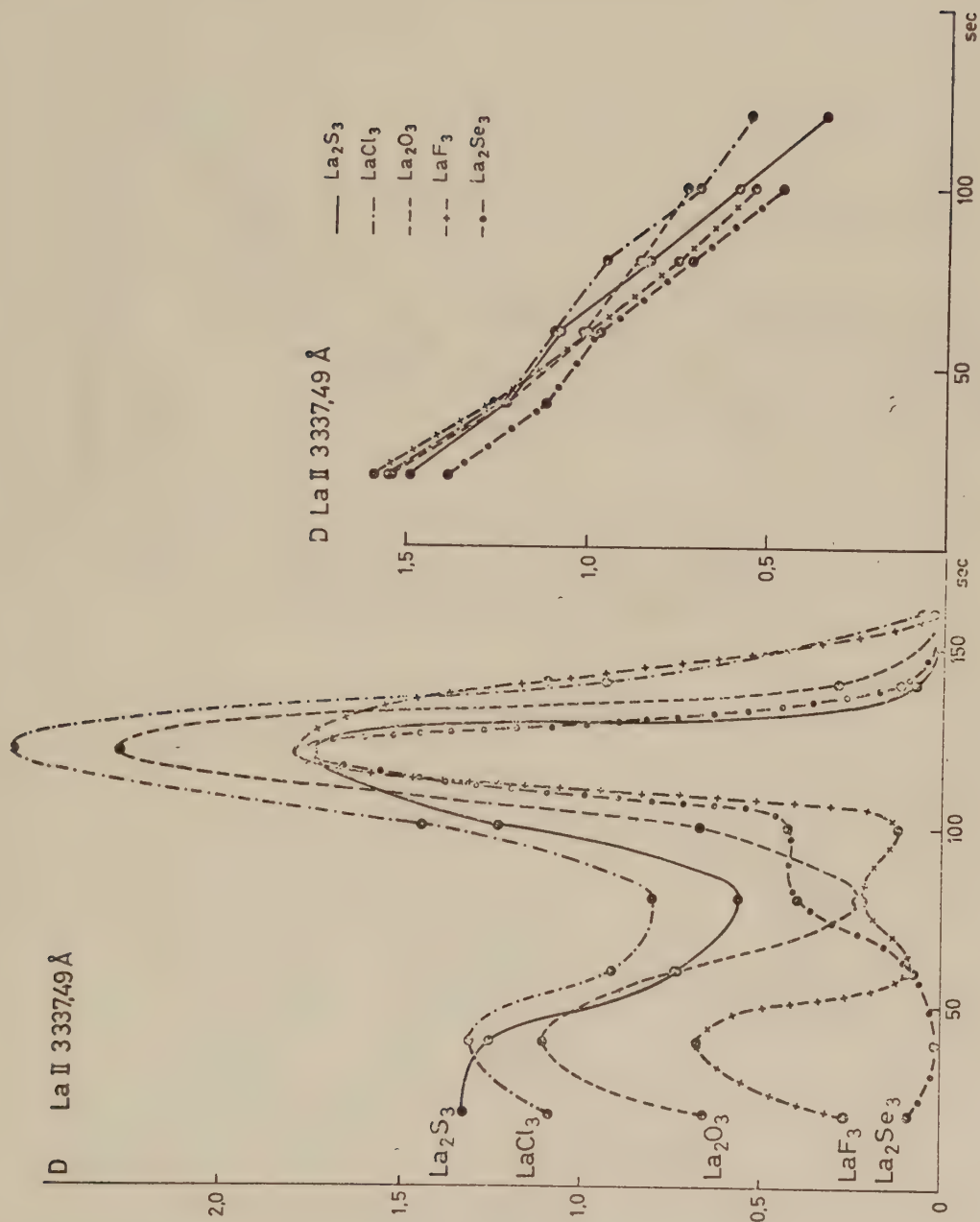


Figure III.9 - Courbes d'excitation de la raie ionique $\text{La II } 3337,49 \text{ \AA}$ dans différents composés du lanthane pour LaI en tant que tampo spectroscopique (Δ I_2 ampères, Cl_2)

Figure III.10 - Courbes d'excitation de la raie ionique $\text{La II } 3337,49 \text{ \AA}$ dans différents composés du lanthane pour LaI en tant que tampo spectroscopique (Δ I_2 ampères, Cl_2)

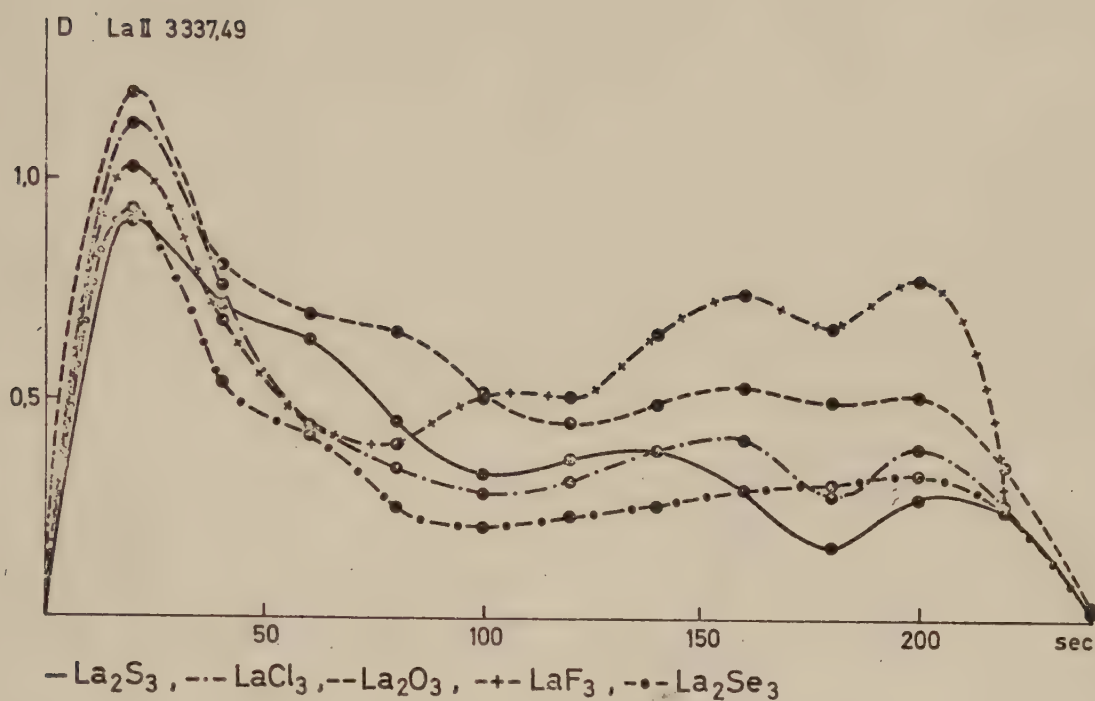


Figure III.11 - Courbes d'émission de la raie ionisée LaII 3337,49 Å dans différents composés du lanthane pour CaF_2 en tant que tampon spectrophotique (15 ampères, CaF_2)

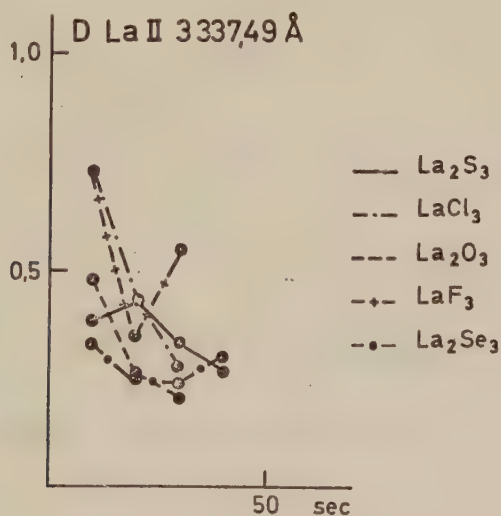


Figure III.12 - Courbes d'émission de la raie ionisée LaII 3337,49 Å dans différents composés du lanthane pour ZnO en tant que tampon spectrophotique (15 ampères, CaF_2)

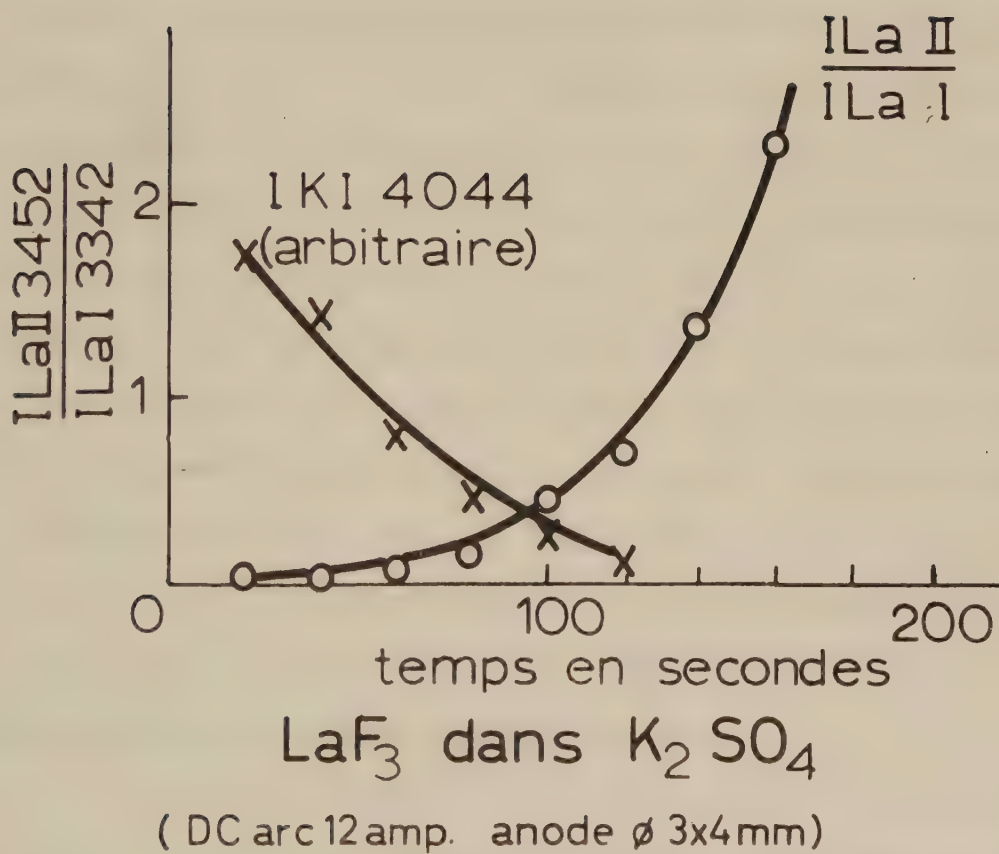


Figure III.13 - Rapport d'intensité des raies du lanthane et émission de la raie de potassium en fonction du temps d'arcage pour un tantome tampon spectroscopique

Ces courbes soulignent les différents types d'émissions possibles. Rappelons que l'analyste recherche une émission régulière, de longue durée et d'intensité la plus élevée possible.

Les courbes fig. III.14 à III.17 représentent l'émission d'une raie de lanthane (La II) en fonction du temps d'arçage pour divers tampons spectroscopiques et d'intensités variables ; la forme chimique de l'échantillon est La_2O_3 pour toutes les expériences (concentration 0,5%). L'examen de ces courbes montre que les fluorures permettent des temps d'arçage plus longs et donnent en général une émission régulière, d'autant plus d'ailleurs que l'ampérage est plus bas. Le tampon K_2SO_4 donne toujours une émission erratique et d'autre part l'intensité relative est plus forte durant les 80 premières secondes environ, lorsque le tampon est KCl. La courbe fig. III.18 représente l'intensité de l'émission de La II, 20 secondes après le début d'arçage, en fonction de l'intensité du courant. On obtient pratiquement des droites parallèles, KCl étant le tampon où l'émission est la plus intense, suivi dans l'ordre par CaF_2 , K_2SO_4 et NaF. Les courbes III.14 à III.17 montrent que les différences entre les matrices sont d'autant plus accentuées que l'ampérage est plus bas.

III.3. FORME CHIMIQUE DE L'ECHANTILLON DE LANTHANE :

Nous avons utilisé le lanthane sous forme de fluorure, de chlorure, d'oxyde, de sulfure et de sélénure. Les courbes fig. III.9 à III.12 représentent l'émission de La II 3337,49 Å en fonction du temps d'arçage pour chaque type de tampon. On pourrait croire d'après la fig. III.9 par exemple que dans certains tampons l'influence de la forme chimique de l'échantillon est importante. En fait, le comportement observé

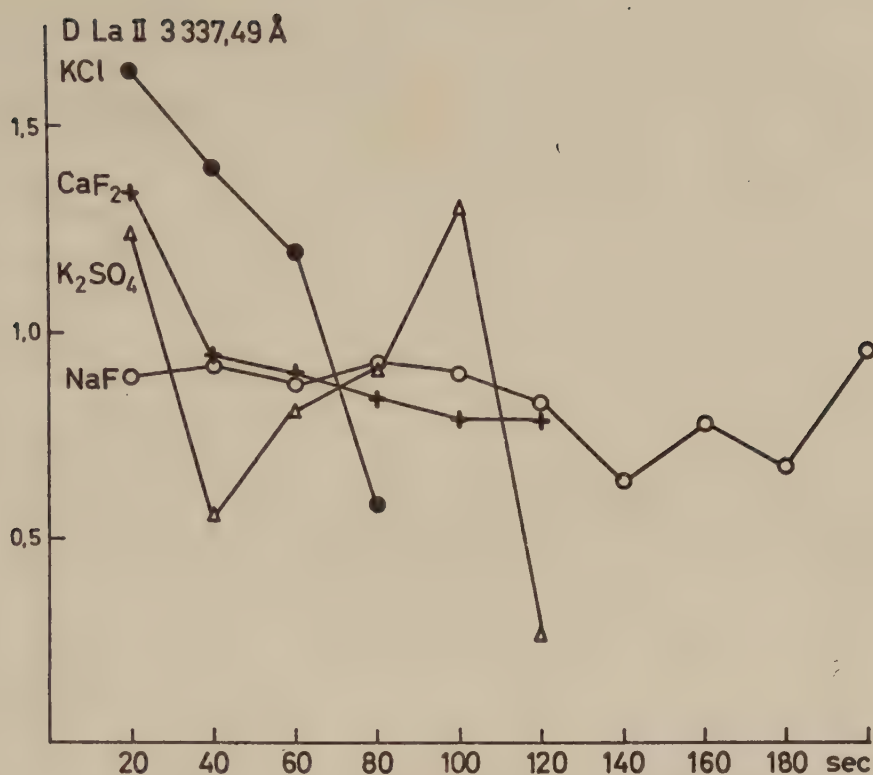


Figure III.14 - Courbes d'émission de la raie ionique LaII 3337,49 Å pour différents tampons spectroscopiques: K₂SO₄, KCl, NaF, CaF₂ (18 ampères, l'atmosphère de gaz carbonique)

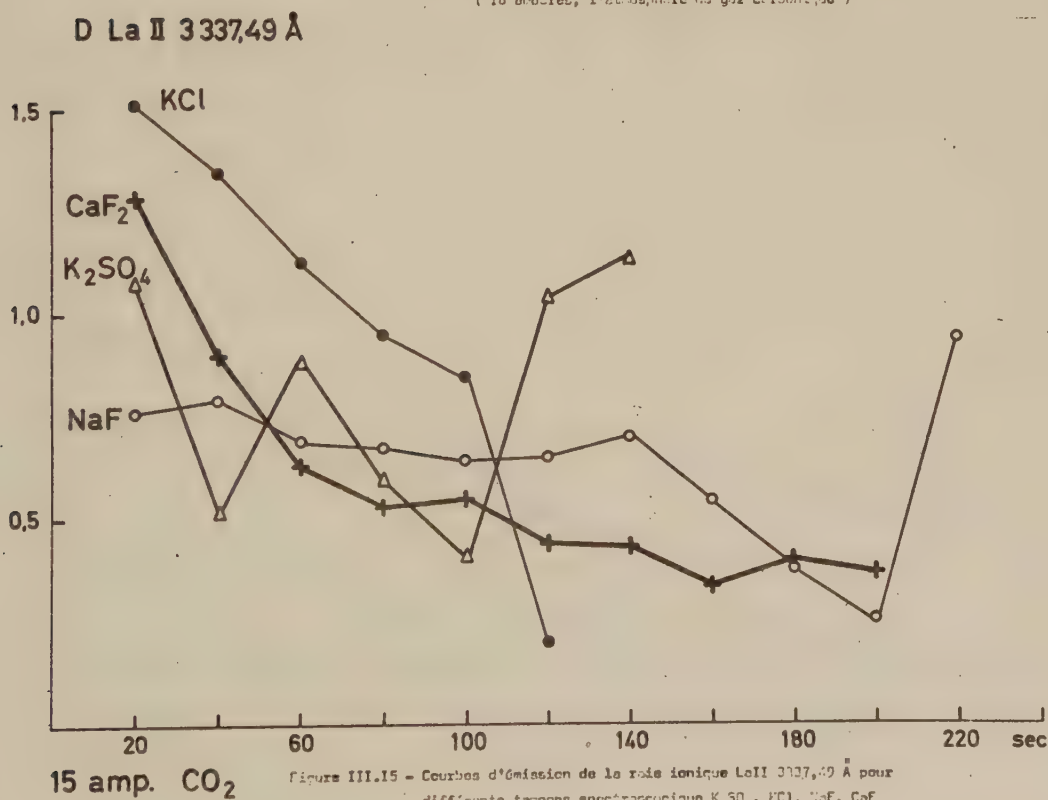


Figure III.15 - Courbes d'émission de la raie ionique LaII 3337,49 Å pour différents tampons spectroscopiques: K₂SO₄, KCl, NaF, CaF₂ (15 ampères, CO₂)

D La II 3337,49 Å

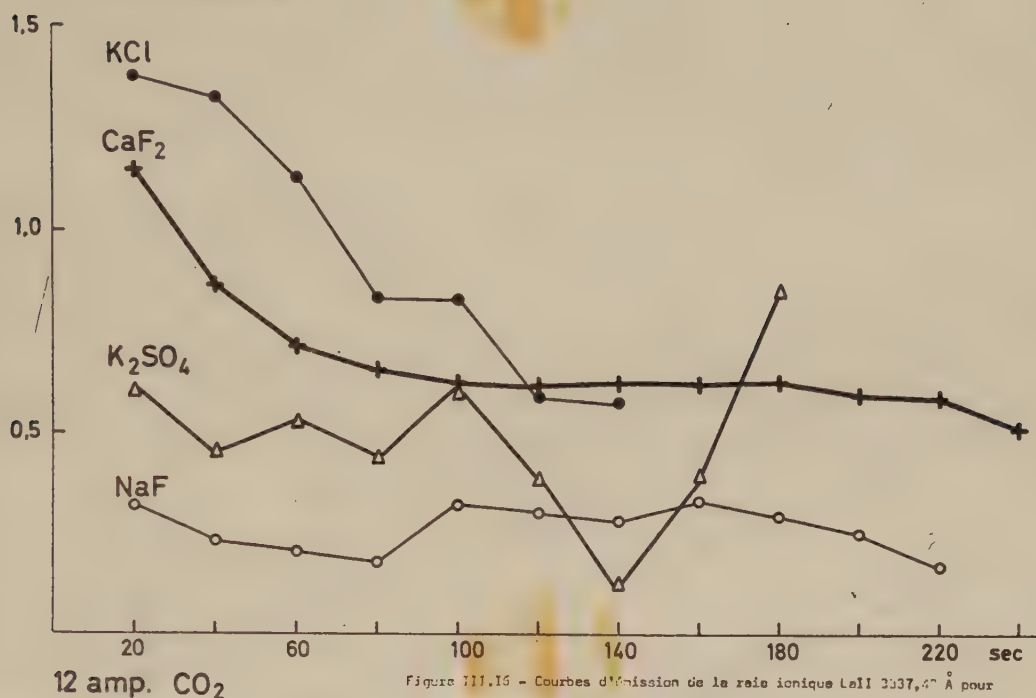


Figure III.16 - Courbes d'émission de la raie ionique La II 3337,49 Å pour différents temps spectroscopiques K₂SO₄, KCl, NaF, CaF₂ (12 ampères, CO₂)

D La II 3337,49 Å

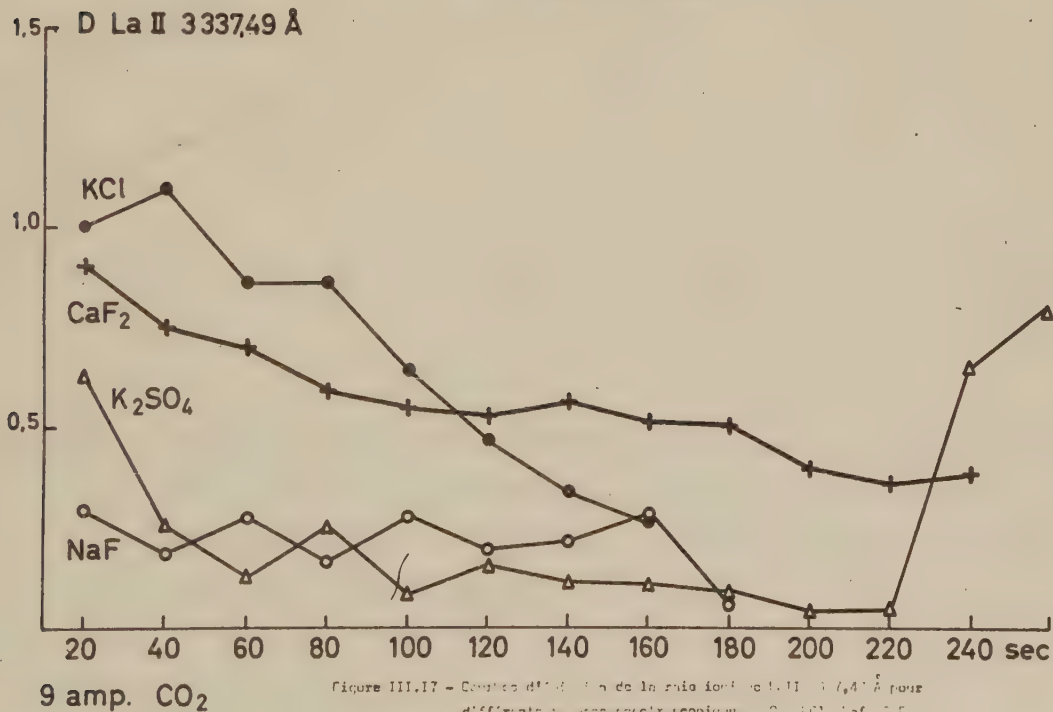


Figure III.17 - Courbes d'émission de la raie ionique La II 3337,49 Å pour différents temps spectroscopiques K₂SO₄, KCl, NaF, CaF₂ (9 ampères, CO₂)

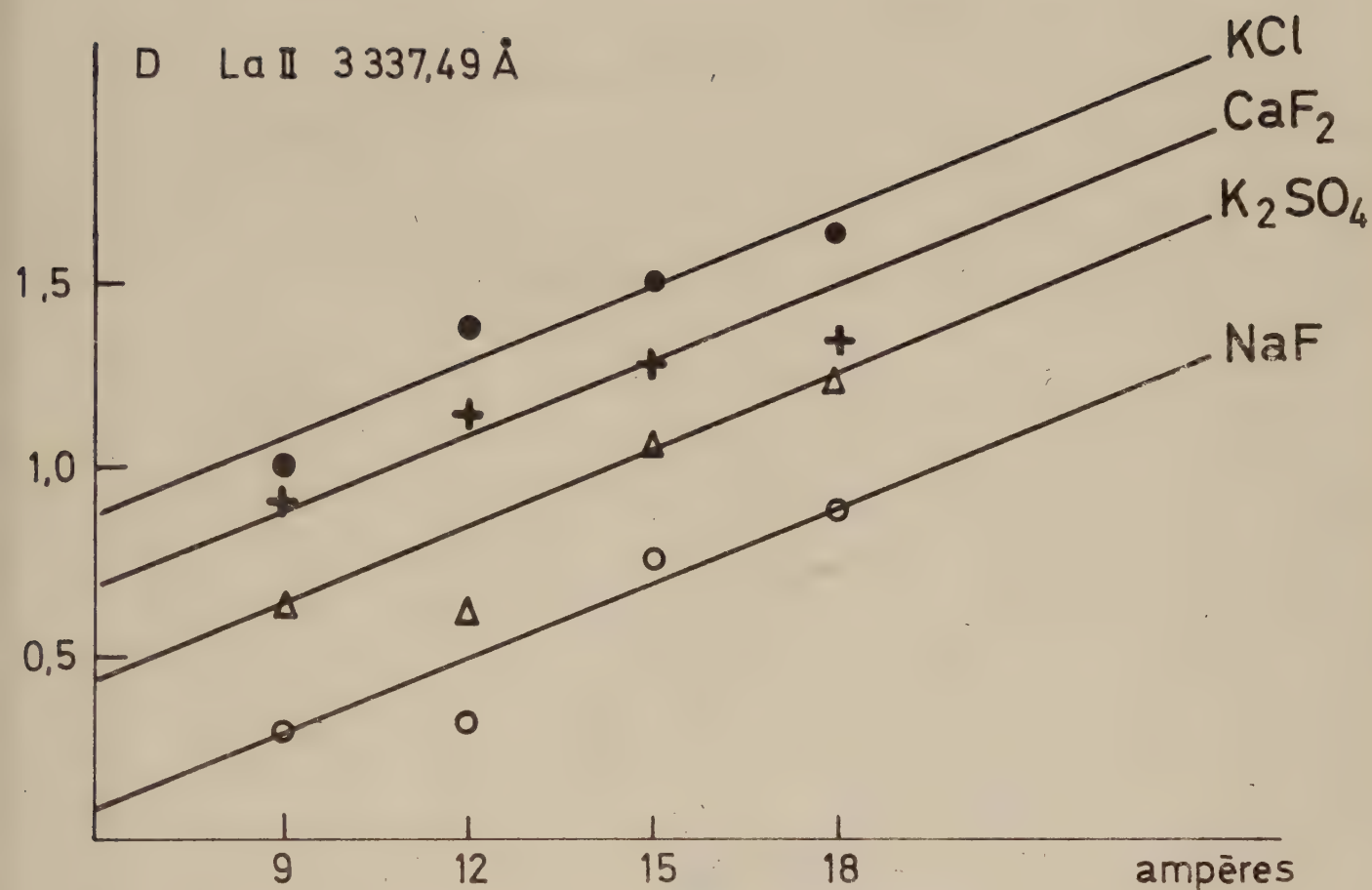


Figure III.18 - Variations des densités d'émission de la raie ionique La II 3337,49 Å en fonction de l'intensité du courant pour différents tampons spectroscopiques : K₂SO₄, KCl, NaF, CaF₂ (valeurs de densité pris à 20 secondes de pose)

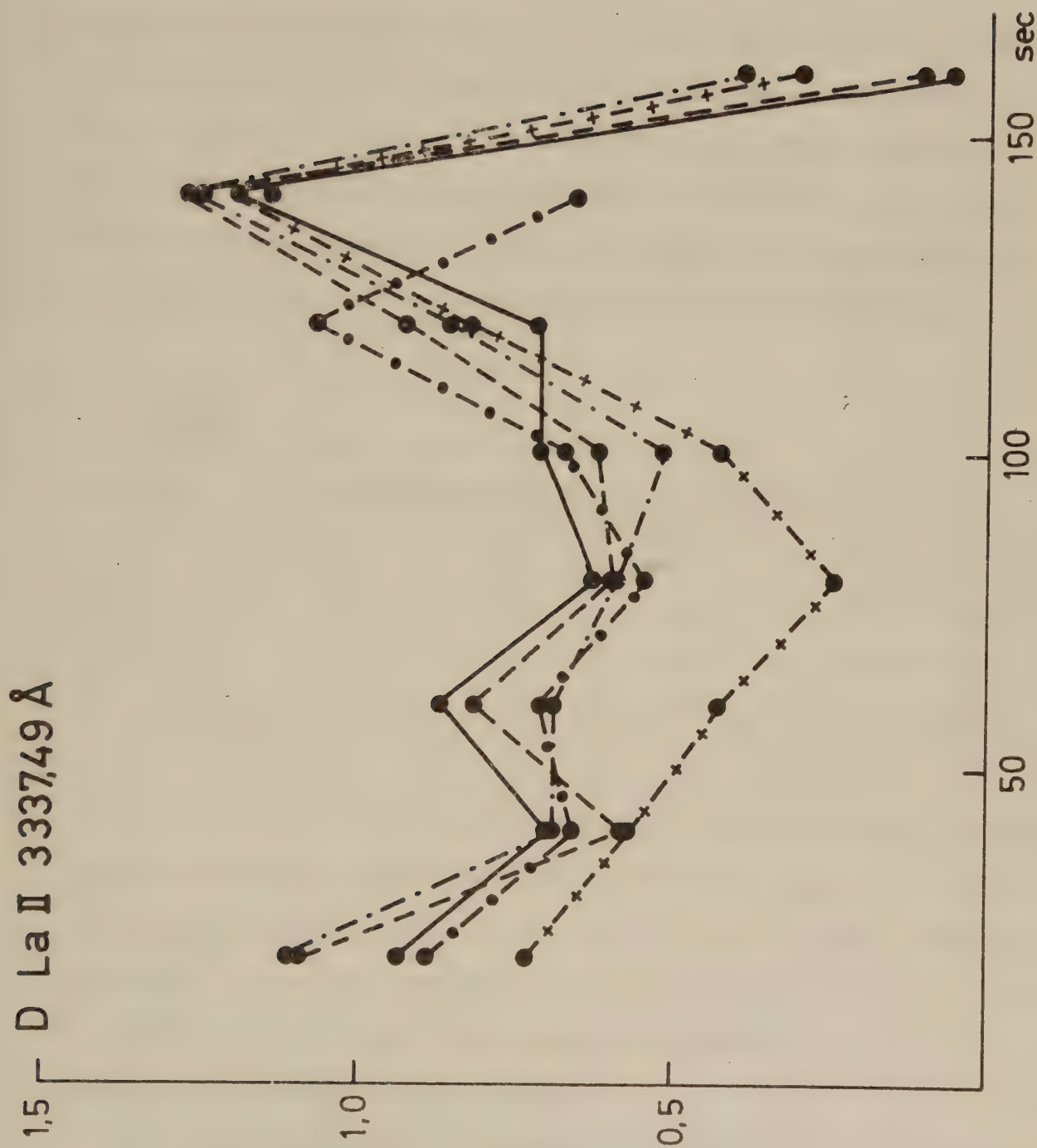


Figure III.19 - Courbes d'émission de la raie ionique La II 3337,49 Å dans différents composés du lanthane pour E_{50} en tant que tampon spectroscopique (15 ampères, 600)

fig. III.9 n'est pas reproductible, car l'expérience analogue fig. III.19 donne un résultat différent tout en conservant la forme générale des courbes. Les écarts sont plutôt dûs à la nature capricieuse de l'émission dans K_2SO_4 . Dans KCl les résultats sont très voisins, de même que dans CaF_2 . En fait, il ne nous semble pas que la forme chimique de l'échantillon modifie l'intensité relative de l'émission (à concentration égale de La). Le Tableau III.4 montre que même à des teneurs faibles du lanthane (1,0 ppm) aucune différence n'est réellement perceptible.

TABLEAU III.4

Tampons	Densité optique de la raie La II 3337,49 Å				
	LaF_3	$LaCl_3$	La_2O_3	La_2S_3	La_2Se_3
K_2SO_4	0,063	0,043	0,089	0,087	0,099
KCl	0,35	0,168	0,099	0,12	0,421
	0,105	0,100	0,066	0,144	0,32

L'absence d'une influence vraiment marquée se conçoit d'ailleurs du fait de la faible concentration de la substance à analyser dans le mélange. Si cette concentration était plus élevée, l'analyse serait difficile du fait de l'intensité forte des raies et d'ailleurs le cas serait à traiter comme celui d'un tampon spectroscopique particulier.

III.4. NATURE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE DE L'ARC :

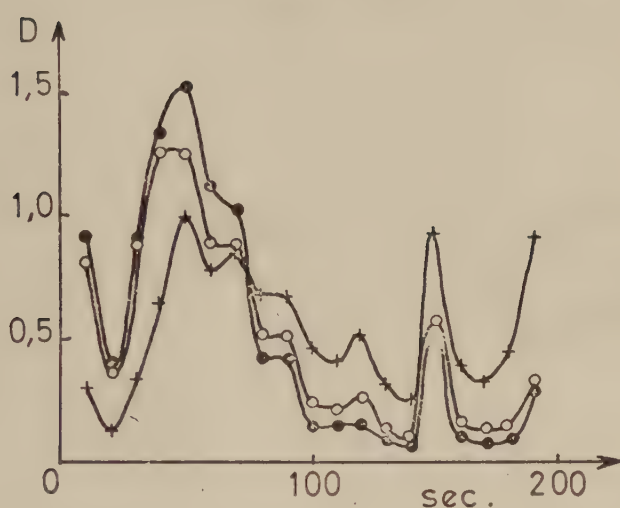
De nombreux auteurs ont mentionné l'utilisation d'une atmosphère contrôlée, surtout dans le but de supprimer les bandes du cyanogène (CN) (16,17,18,19,20,21). Le rôle de l'atmosphère gazeuse est en principe

d'améliorer la détection des raies par l'abaissement du fond continu. Nous avons utilisé quatre types de gaz : air, gaz carbonique, azote et argon. Les deux premiers gaz sont tous deux des sources d'oxygène et il n'y a pas de différences importantes entre eux en ce qui concerne l'émission du lanthane, sauf que dans CO_2 les bandes cyanogènes sont supprimées et les raies de lanthane peuvent être observées même à ces longueurs d'onde.

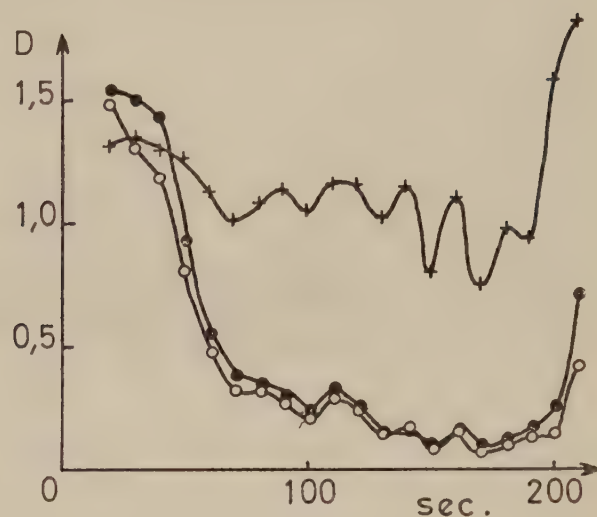
III.4.1. Air - CO_2 :

Les caractéristiques de l'émission sont assez semblables pour les deux gaz. La fig. III.20 compare l'émission de raies de La II, La I et LaO pour un mélange contenant 49,5% de NaCl, 0,5 % de La_2O_3 et 50 % de graphite en poudre et la fig. III.21 les mêmes émissions mais pour un autre tampon, Rb_2SO_4 , les concentrations étant identiques. L'émission est peut être plus irrégulière dans l'air, mais la grande différence est l'intensité relative plus importante de la raie de La II dans CO_2 . Les températures obtenues pour le plasma d'arc dans les deux gaz seront discutées au chapitre suivant. Retenons pour le moment de ces courbes qu'un analyste choisirait de préférence une atmosphère de gaz carbonique du fait de la régularité de l'émission de La II. Comme nous avons surtout présenté jusqu'à présent des courbes obtenues dans le gaz carbonique, nous donnons ici les fig. III.22 et III.23 qui sont obtenues dans l'air pour les matrices K_2SO_4 et MgSO_4 , on voit que l'influence du potentiel d'ionisation du cation est bien dans le même sens que pour le CO_2 : la raie de La II est plus intense dans MgSO_4 .

●—●	LaO	4371,9	Å
○—○	La I	4340,7	Å
+—+	La II	4364,7	Å

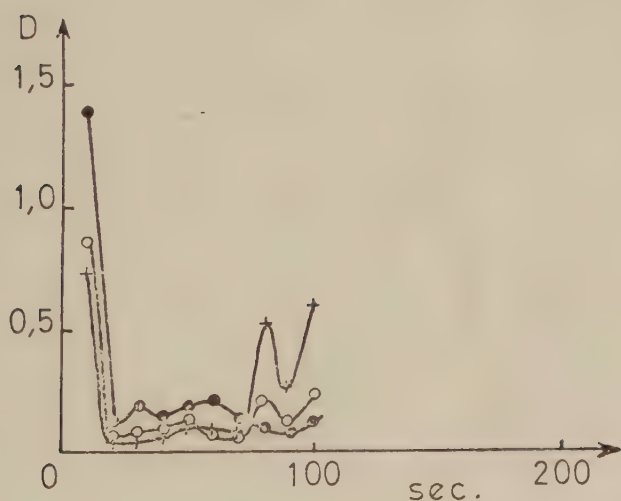


air

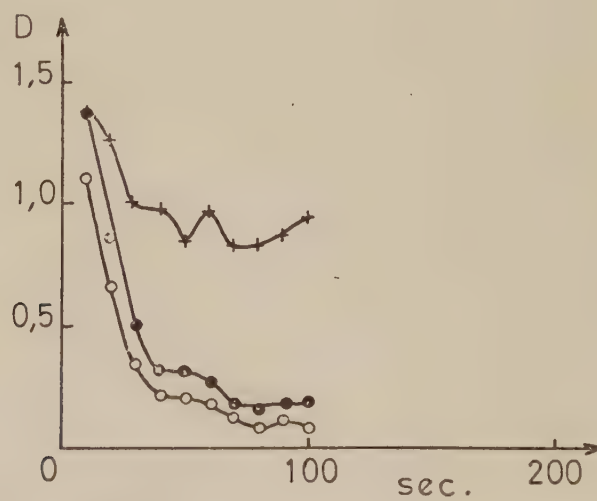


CO₂

Figure III.20 - Comparaison des intensités de quelques raies du lanthane pour NaCl en tant que tampon spectroscopique (pour air et gaz carbonique, 7 ampères)



air



CO₂

Figure III.21 - Comparaison des intensités de quelques raies du lanthane pour Na₂SO₄ en tant que tampon spectroscopique (pour air et gaz carbonique, 7 ampères)

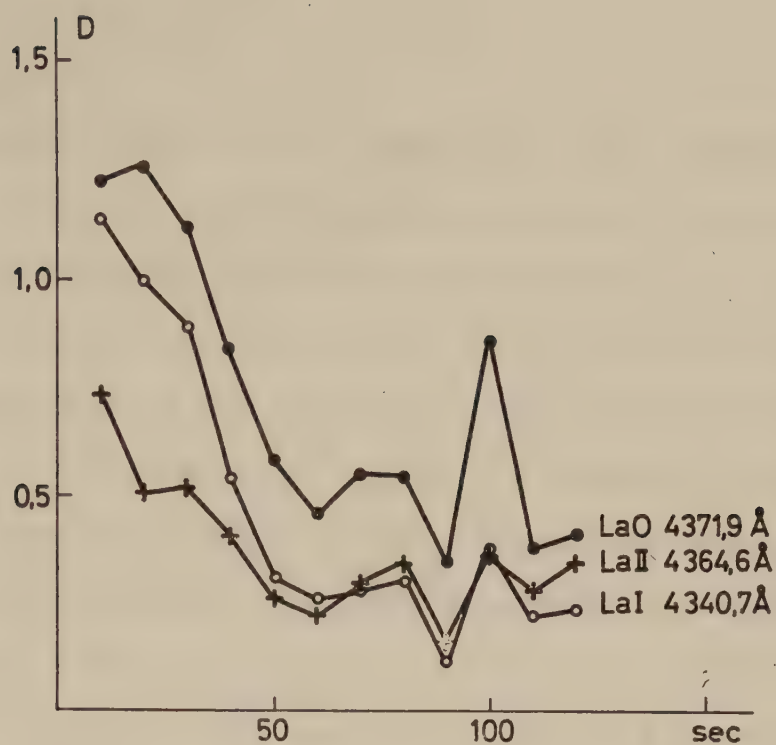


Figure III.22 - Courbes d'intensité de quelques raies du lanthane pour K_2SO_4 en tant que temps spectroscopique (7 cm², air)

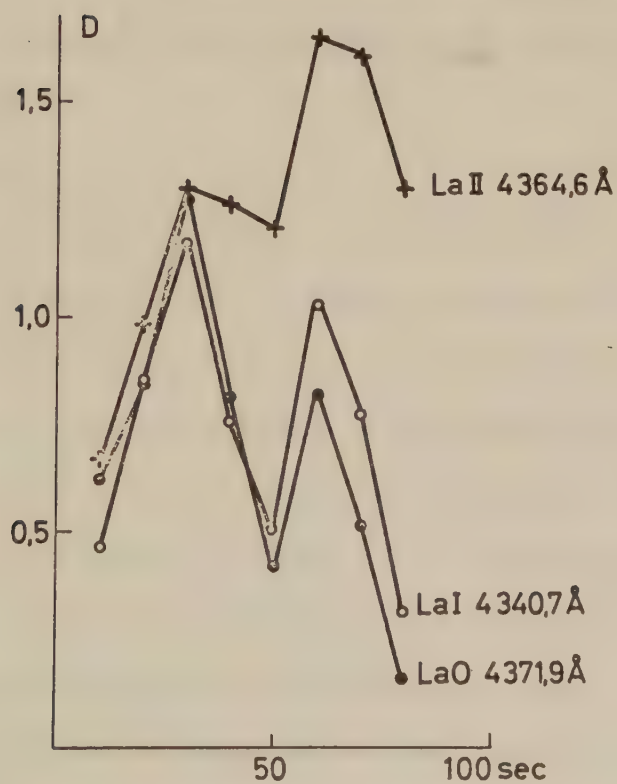


Figure III.23 - Courbes d'intensité de quelques raies du lanthane pour $MgSO_4$ en tant que temps spectroscopique (7 cm², air)

III.4.2 - Azote :

La grande différence par rapport aux deux gaz précédents est l'absence totale des bandes d'émission de LaO , ceci même si le lanthane est introduit sous une forme chimique contenant de l'oxygène, et même si le tampon en contient. Les fig. III.24 et III.25 représentent l'émission de La II et La I en fonction du temps d'arçage pour les tampons KCl et CaCl_2 . On voit qu'elles sont, bien que l'intensité ne soit que de 7 ampères, du type de celles que nous avons relevées pour KCl et CaCl_2 à 15 ampères dans CO_2 . De plus, l'émission du lanthane est très faible si le tampon est un sulfate ; le résultat montre que la volatilité est très affectée dans l'azote et que ce gaz est très impropre à l'analyse ; seuls les sels très volatils (comme KCl) permettent d'observer une émission plus ou moins régulière. Disons encore que le fond continu est plus important dans l'azote.

III.4.3. - Argon :

Dans l'argon également les bandes de LaO n'apparaissent pas. La courbe sur la fig. III.26 représente l'émission de La II et La I en fonction du temps d'arçage dans KCl . A la différence de l'azote, l'émission augmente après le début de l'arçage et est ensuite plus ou moins irrégulière. Comme dans le cas de l'azote, aucune émission notable n'est obtenue si le tampon est un sulfate. Cependant, si l'ampérage est augmenté jusqu'à 15 ampères, un phénomène bizarre se produit. L'émission du lanthane se fait les 100 premières secondes puis aucune émission notable n'est observée entre 100 et 500 secondes environ, ensuite l'émission réapparaît et peut être suivie jusqu'à 1.000 secondes environ (fig.III.27).

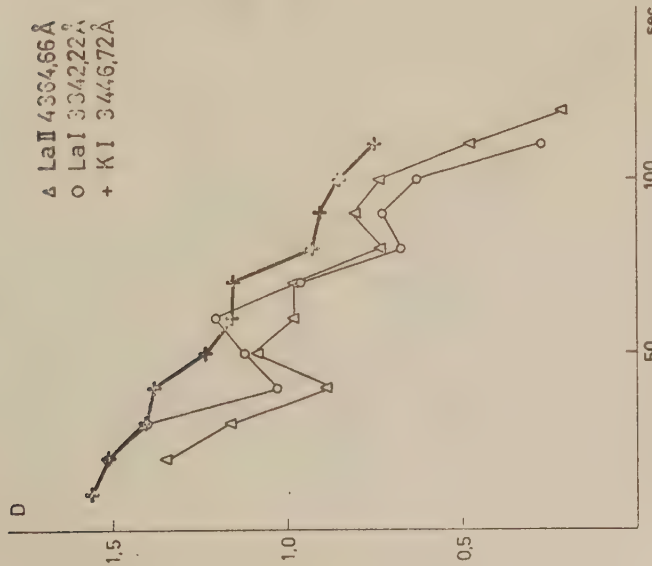


Figure III.24 - Courbes d'émission de deux raies de l'actinium et d'une raie de potassium en fonction du temps d'exposition pour KCl en tant que tension spectroscopique (7 ampères, azote)

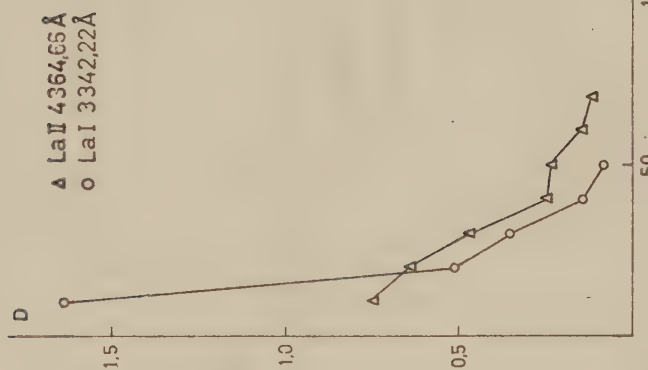


Figure III.25 - Courbes d'émission de deux raies de l'actinium en fonction du temps d'exposition pour CaCl_2 en tant que tension spectroscopique (7 ampères, azote)

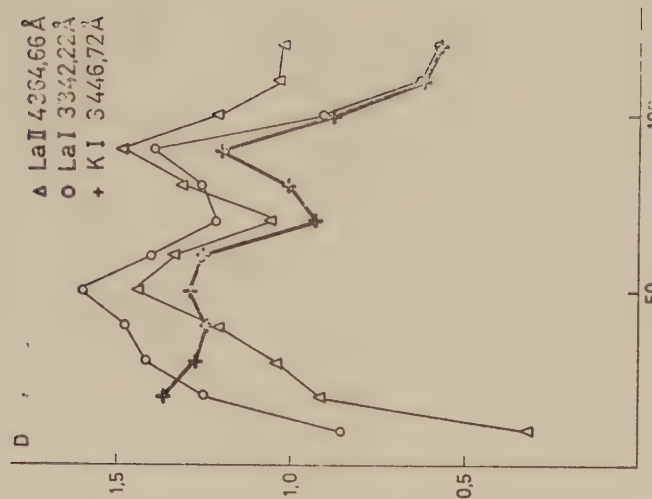


Figure III.26 - Courbes d'émission de deux raies de l'actinium et d'une raie de potassium en fonction du temps d'exposition pour KCl en tant que tension spectroscopique (7 ampères, azote)



Figure III.27 - Courbe d'émission d'une raie ionique de lanthane en fonction du temps d'arçage pour K_2SO_4 en tant que tampon spectroscopique (15 ampères, argon)

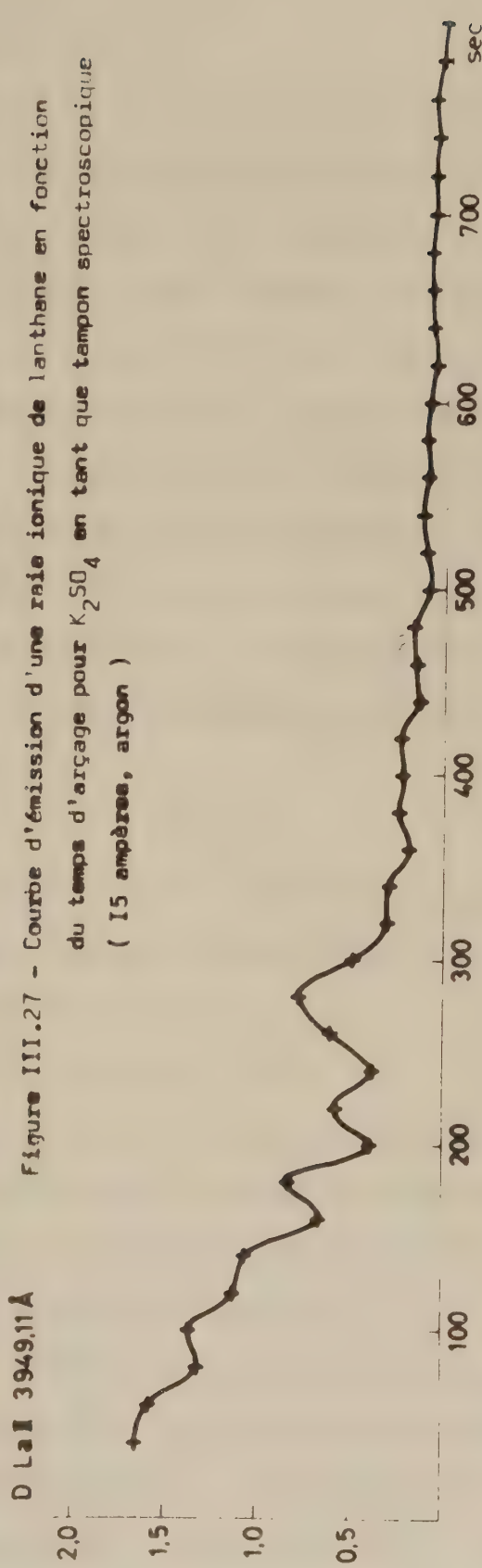


Figure III.28 - Courbes d'émission d'une raie ionique de lanthane en fonction du temps d'arçage pour CaF_2 en tant que tampon spectroscopique (15 ampères, argon)

Le phénomène est indépendant de la nature chimique du composé du lanthane. Il est évident d'après ces expériences que le passage du lanthane dans l'arc se fait d'une façon très irrégulière, ce qui peut introduire des erreurs possibles dans l'analyse, laquelle n'est jamais effectuée avec des temps d'arçage aussi longs. Un autre type de comportement illustré par l'émission dans l'argon, si le tampon est CaF_2 , est reproduit sur la figure III.28. Les résultats ne permettent pas de conseiller l'argon comme un gaz susceptible de donner de bonnes conditions d'analyse, l'échantillon se consomme mal, et peut apparemment être "bloqué", sans doute à cause de l'absence de combustion du graphite (des carbures réfractaires pourraient se former dans ces conditions).

III.5. TYPES D'ANODES :

La variation de la profondeur de l'anode est un autre paramètre expérimental. Nous avons utilisé deux types d'anodes :

1. Anode avec une profondeur de 4 mm.
2. Anode avec une profondeur de 8,5 mm.

Nous les avons appelées anodes courtes (1) et anodes profondes (2)

Avec ces deux différents types d'anodes, nous avons établies les courbes de volatilisation du lanthane dans différents tampons spectroscopiques à plusieurs intensités de courant.

Le changement de la profondeur de l'anode ne change pas le profil de la courbe qui, d'après ce qu'on a dit précédemment, dépend essentiellement du tampon spectroscopique. L'emploi des anodes profondes étire seulement le profil des courbes en fonction du temps d'arçage.

D LaII 3949,11 Å

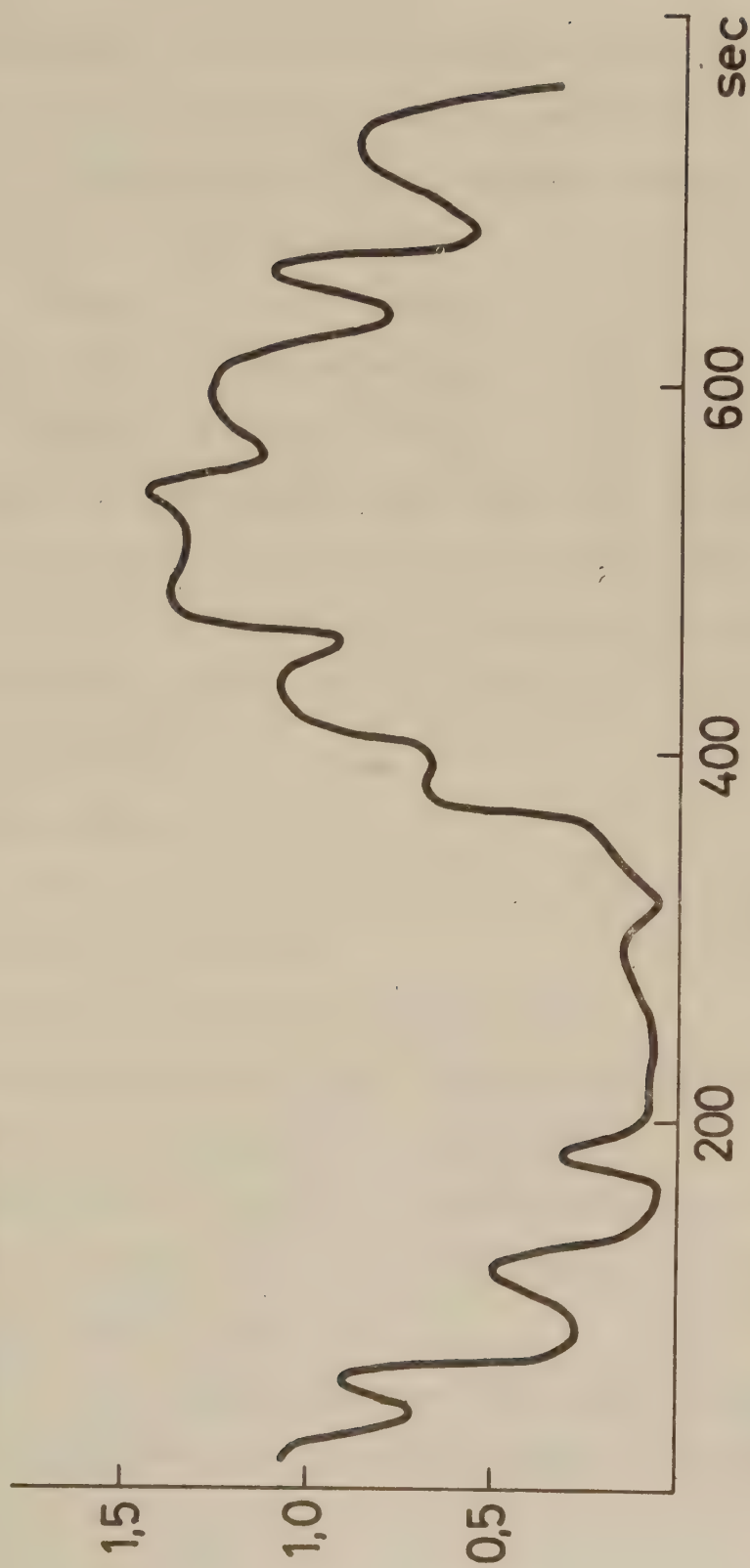


Figure III.29 - Courbe d'émission d'une raie ionique de lanthane en fonction du temps d'argage pour K_2SO_4 en tant que tampon spectroscopique (8 ampères, CO_2 , anode profonde)

Dans K_2SO_4 , on a toujours le phénomène de réémission, celui-ci se produit d'autant plus tôt que l'intensité est plus élevée, par exemple pour LaF_3 à 1.000 ppm dans K_2SO_4 , la réémission apparaît comme suit : à 6,5 ampères entre 500 et 800 sec.

à 8 ampères " 400 et 700 sec.

à 10 ampères " 300 et 550 sec.

à 15 ampères " 100 et 350 sec.

La courbe fig. III.29 illustre le comportement dans K_2SO_4 , les autres tampons se comportent comme nous l'avons vu, les phénomènes étant cependant étalés dans le temps. La consommation de l'échantillon est donc simplement plus longue avec ce type d'anodes (ce qui peut être la source d'erreurs analytiques).

III.6. LE PROBLEME DU FOND CONTINU :

Le fond continu est le spectre sur lequel les raies spectrales des atomes et des ions se superposent.

Il y a plusieurs sources pour le fond continu :

- la radiation continue qui entre par la fente du spectrographe et y est dispersée dans le spectre ;
- le spectre continu est émis par les électrodes comme une radiation du corps noir et par les particules incandescentes dans la colonne de l'arc.

Les éléments des tampons spectroscopiques qui ont des diagrammes de niveaux d'énergie très denses contribuent aussi à l'augmentation de l'intensité du fond continu.

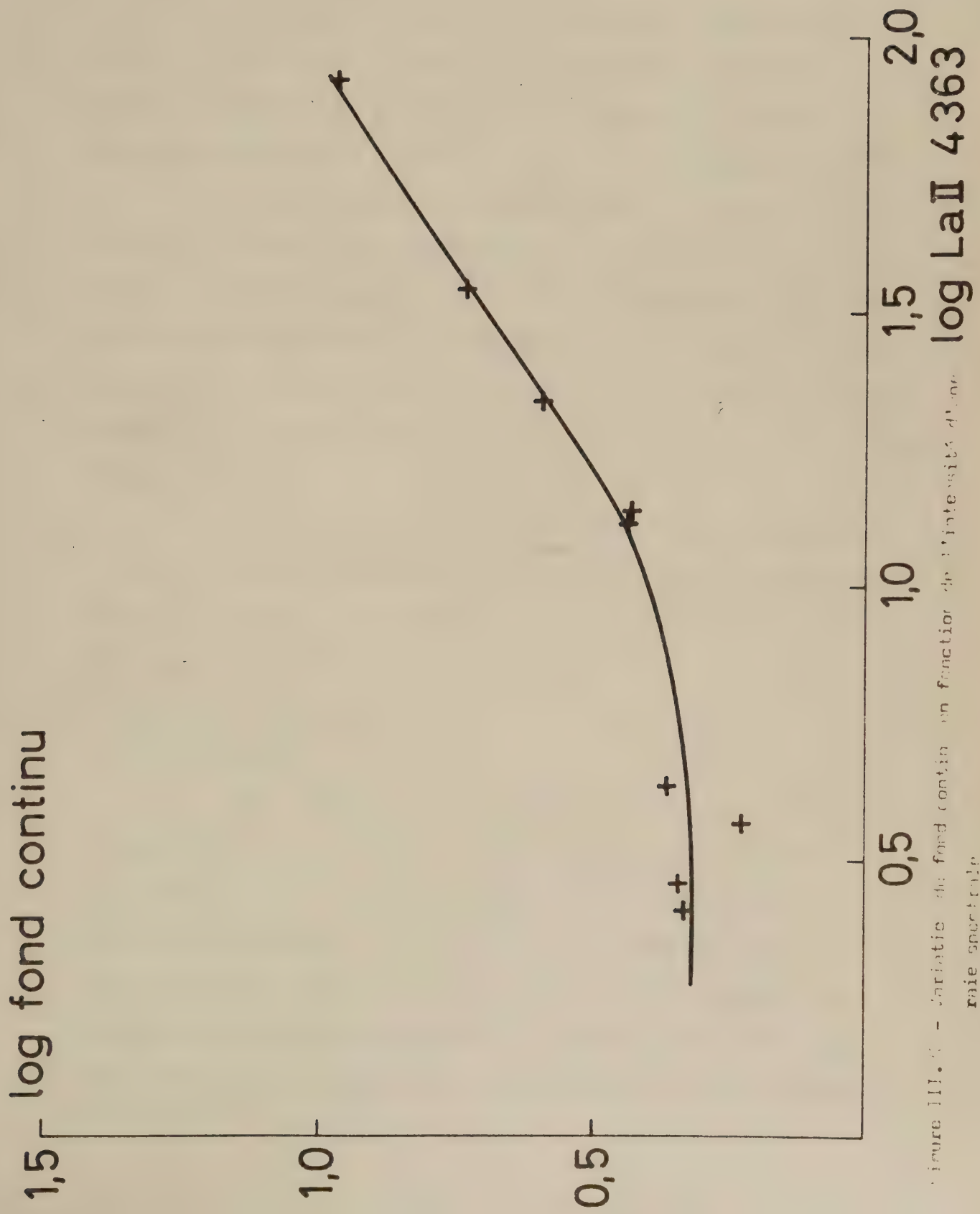


Figure III.3 - Variation du fond continu en fonction de l'intensité d'une raie spectrale

Il faut toujours chercher des conditions d'excitation qui donnent un fond continu minimum puisque la détection d'une raie ne dépend pas seulement de son intensité, mais également et surtout du contraste entre la raie et le fond continu (rapport signal/bruit).⁽⁴⁴⁾

Ce problème est traité assez en détail par BOUMANS⁽²⁾. Le fond continu augmente régulièrement avec la température au-dessus de 5.700 °K, tandis qu'au-dessous de 5.700 °K, c'est-à-dire dans les arcs contenant des métaux alcalins, il augmente quand la température décroît. Pour les arcs alcalins, on a généralement un fond continu dû à l'émission corps noir et un fond continu dû à des émissions de bandes pour les autres types d'arcs.

D'après nos expériences le fond continu croît en général avec l'intensité des raies spectrales. La fig. III.30 montre la croissance de l'intensité de fond avec l'intensité d'une raie de La II. Ceci est général quel que soit le tampon ou le gaz.

III.7. AUTRES TYPES D'EXCITATIONS :

III.7.1. - a) Cathodique :

Nous avons fait quelques expériences avec une excitation à couche cathodique à 12 amp. en utilisant LaF_3 à 1.000 ppm dans K_2SO_4 , CaF_2 et ZnO . Les courbes montrent qu'entre K_2SO_4 et CaF_2 , il n'y a pas de différence. (Avec ZnO au bout de 10 secondes, tout le produit est parti). Cette excitation présente un inconvénient : les électrodes sont en carbone amorphe et se consomment assez vite et le fond continu est plus intense qu'avec une excitation à couche anodique.

R. MANNKOPF et C. PETERS ont montré que la région de l'arc au carbone où les émissions sont les plus intense est située, dans la décharge, au voisinage immédiat de la cathode ; cette augmentation apparente de l'intensité est vraisemblablement due au fait qu'à cet endroit précis, la concentration des ions et atomes est la plus forte.

D'après PINTA⁽²²⁾, les bandes CN sont plus intenses, dans l'excitation à couche cathodique ; l'intensité d'une raie est plus constante dans la colonne anodique de l'arc que dans la couche cathodique : ceci résulte de l'augmentation relative de l'intensité des raies au voisinage de la cathode (effet de pôle). Il faut utiliser des électrodes spéciales, en carbone amorphe, très difficiles à manipuler, qui se consomment très vite.

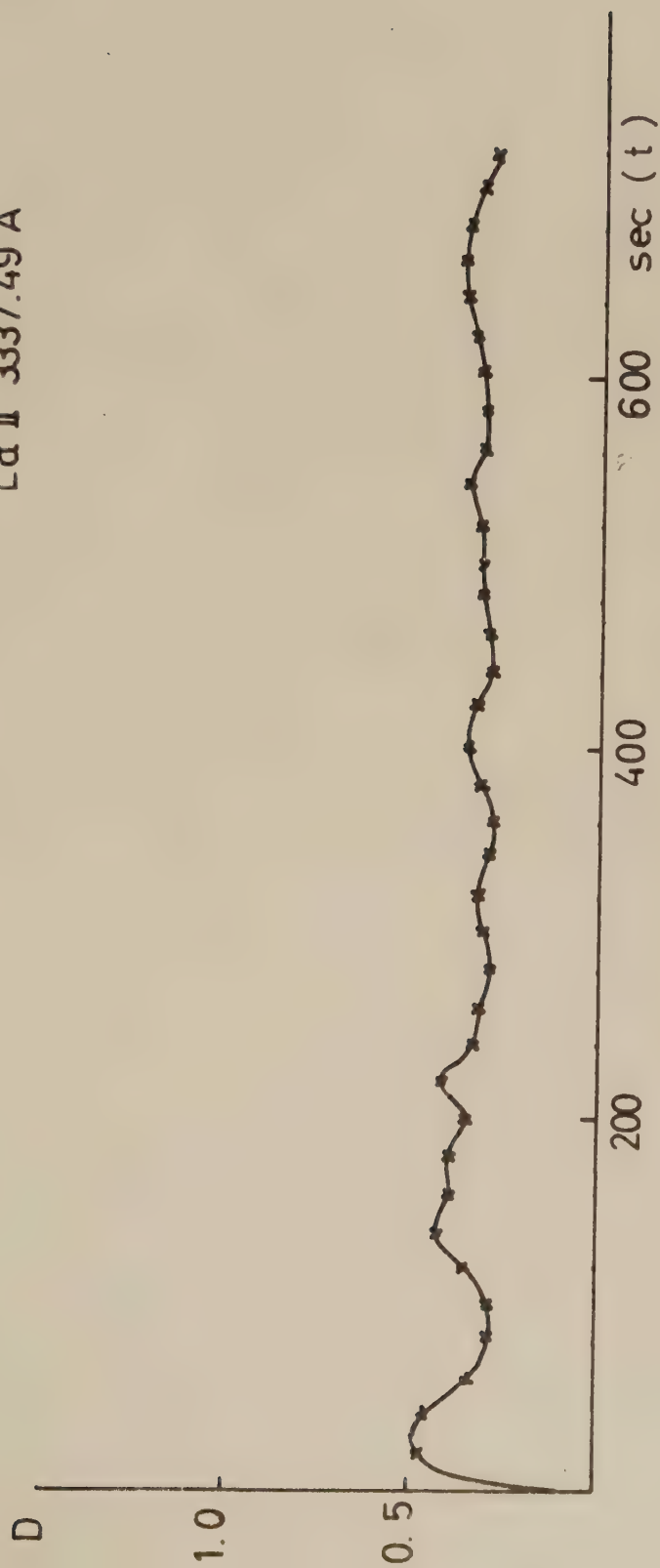
III.7.2. b) Arc alternatif :

Il donne une bonne stabilité, le fond continu est peu intense (les électrodes ne chauffent pas, il y a un refroidissement des électrodes pendant la période d'excitation). Nous avons utilisé cette excitation pour voir si les phénomènes de volatilisation différentes dans les divers tampons spectraux se produisaient aussi : il n'y a pas de différences entre CaF_2 et K_2SO_4 , les courbes sont identiques. La volatilisation est très régulière, mais les intensités sont faibles (fig. III.31).

III.8. CONCENTRATION DU LANTHANE :

Pour nos expériences, nous avons utilisé différentes concentration de lanthane, par exemple 300 ppm., 1.000 ppm., 10.000 ppm., etc...) et nous n'avons remarqué aucune influence dans cet intervalle de concentration sur le comportement du lanthane dans l'arc électrique.

La II 3337.49 Å



LaF₃ - K₂SO₄

Figure III. - Courbes d'absorption des raies de la série La II en fonction du temps d'irradiation par un rayonnement spectreux que l'on a varié, de 10 à 100 Å.

CONCLUSION DE L'ETUDE EMPIRIQUE :

Les résultats précédents montrent que l'émission du lanthane est à la fois intense et régulière pour les tampons spectroscopiques chlorures alcalins dans les gaz oxygénés, pour des intensités de courant assez faibles. L'avantage des chlorures alcalins, sur les autres tampons est assez évident d'après nos résultats. Le caractère favorable des chlorures particulièrement net dans notre cas, n'est pas du tout général. Il n'apparaît pas sur la plupart des éléments, mais il a été signalé pour le titane par exemple ⁽²⁶⁾. Le phénomène est connu dans les milieux d'analyses sous le nom de "chloride enhancement" ⁽⁶²⁾. C'est principalement l'observation de ce phénomène pour le lanthane qui nous a conduit à effectuer l'étude plus détaillée qui suit, comportant la mesure de différents paramètres thermodynamiques.

Remarquons que le titane, comme le lanthane, possède un monoxide très stable. Nous verrons que le rôle de ce monoxide est essentiel.

CHAPITRE IV

ANALYSE QUANTITATIVE

IV.1. APPLICATION A L'ANALYSE :

L'intensité d'une raie donnée est fonction du nombre d'atomes soumis à l'excitation, c'est-à-dire proportionnelle à la concentration. Si I est l'intensité de la raie et N le nombre d'atomes qui entre en jeu, on a :

$$I = KN \text{ ou } \log I = \log K + \log N \quad \text{IV.1.}$$

On peut également écrire :

$$I = KC \text{ ou } \log I = \log K + \log C \quad \text{IV.2.}$$

K est une constante.

Cette relation est bien vérifiée dans le cas de très faibles traces de l'élément émetteur car les phénomènes de réabsorption (ou auto-absorption) de raies par les atomes neutres non excités sont négligeables. Pratiquement, on a :

$$I = KN^m \quad \text{IV.3.}$$

$$\log I = \log K + m \log N \quad \text{IV.4.}$$

K et m sont des constantes qui dépendent de la raie elle-même, autrement dit de l'atome ou de l'ion excité et des conditions d'excitation, m est en général < 1 . Cette relation est à la base de l'analyse quantitative spectrochimique.

Nous avons vu précédemment, en discutant les différents paramètres qui ont une influence sur le plasma de l'arc que l'intensité des

raies spectrales varie quelquefois énormément avec le temps d'arçage et comme les intensités sont en relation avec la concentration des éléments, celle-ci varie aussi. Pour éliminer le plus possible ces fluctuations, différentes études ont été faites et le progrès essentiel pour la précision de l'analyse quantitative spectrochimique a été apporté par l'introduction de l'emploi de l'étalon interne (GERLACH 1925)⁽⁴⁵⁾.

Le choix de cet étalon interne exige un certain nombre de conditions :

- il doit être très pur et sa concentration dans l'échantillon doit être faible ;
- il doit se volatiliser en même temps que l'élément à analyser et doit avoir le même profil de raie ;
- les raies choisies de l'étalon interne et de l'élément à doser doivent avoir des potentiels d'excitation voisins ;
- la raie de l'étalon interne ne doit pas être affectée par l'auto-absorption ;
- la raie de l'étalon interne doit être très proche en longueur d'onde de la raie de l'élément à doser ;
- les poids atomiques de l'élément de l'étalon interne et de l'élément à doser ne doivent pas être très différents ;
- il faut utiliser des raies de même espèce (atomique ou ionique).

Dans le cas idéal, et surtout si l'élément à doser et l'élément de l'étalon interne sont du même groupe, les fluctuations vont affecter

la raie de l'élément à doser et la raie de l'étalon interne de même façon et leur rapport alors ne dépendra plus des conditions d'excitations (10, 46, 47). Avec un bon choix de l'étalon interne, on peut complètement éliminer l'effet du tampon spectroscopique.

Pour obtenir la concentration de l'élément à doser il faut tracer la courbe d'étalonnage.

Pour cela, on emploie un secteur logarithmique à 8 échelons. C'est un disque dont la périphérie est taillée, comme le montre la fig. IV.1 et qui tourne devant la fente du spectrographe. Le secteur à échelons nous permet de photographier en un seul essai le spectre d'un échantillon à des expositions variables. On peut tracer ensuite, à partir de la densité de chaque raie, la courbe d'étalonnage.

$$\text{On a : } I_x = K_x \cdot C_x^m \text{ pour l'élément à doser ;} \quad \text{IV.5.}$$

$$\text{et : } I_E = K_E \cdot C_E^m \text{ pour l'étalon interne.} \quad \text{IV.6.}$$

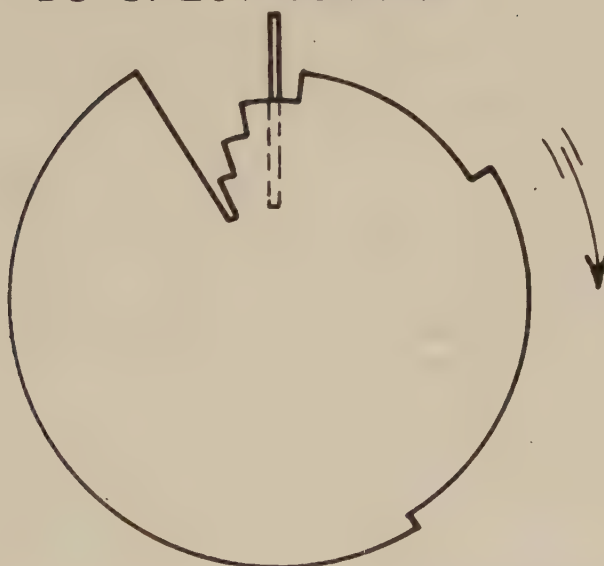
La courbe d'étalonnage est alors définie par :

$$\log \frac{I_x}{I_E} = f\left(\frac{C_x}{C_E}\right) \quad \text{IV.7.}$$

$$\log \frac{I_x}{I_E} = \log \frac{K_x}{K_E} + \frac{C_x^{mx}}{C_E^m} \quad \text{IV.8.}$$

$$\log \frac{I_x}{I_E} = K - m_E \cdot \log C_E + m_x \cdot \log C_x \quad \text{IV.9.}$$

FENTE
DU SPECTROGRAPHE



SECTEUR A ECHELONS

Figure IV.1 - Secteur logarithmique à plusieurs échelons pour l'analyse quantitative

Si la concentration de l'étalon interne est constante et connue, on aura :

$$\log \frac{I_x}{I_E} = m_x \times \log C_x + \text{constante}$$

IV.10.

La précision du dosage est d'autant plus grande que la pente de la droite définie par la relation précédente est forte.

Nous avons étudié à titre d'exemple le dosage des traces de néodyme dans le lanthane "pur" que nous utilisons dans nos expériences. Il a fallu tout d'abord trouver un étalon interne convenable.

IV.2. CHOIX DE L'ETALON INTERNE :

Nous avons d'abord fait des essais en ajoutant dans La_2O_3 (et quelques autres composés de lanthane) des étalons internes traditionnels : Pd, Fe. Si le tampon spectroscopique est CaF_2 , le calcium peut servir également comme étalon interne, Pd et Fe sont ajoutés à une concentration de 0,1 %.

Les courbes (fig. IV.2, IV.3, IV.4) nous montrent que ces deux éléments ne conviennent pas comme étalons internes puisque les raies spectrales provenant de ces éléments ont des profils différents de ceux du lanthane. Par contre, le calcium convient assez bien (fig. IV.5 et IV.6). En effet, les potentiels d'ionisation du lanthane et du calcium sont proches (La : 5,614 eV, Ca : 6,112 eV) tandis que ceux du fer et du palladium sont plus différents (Fe : 7,86 eV, Pd : 8,334 eV). Cependant, les profils de raies du lanthane et du néodyme (potentiel d'ionisation 6,31 eV) sont tout-à-fait identiques (fig. IV.7), par conséquent, le meilleur étalon interne pour le néodyme est le lanthane lui-même.

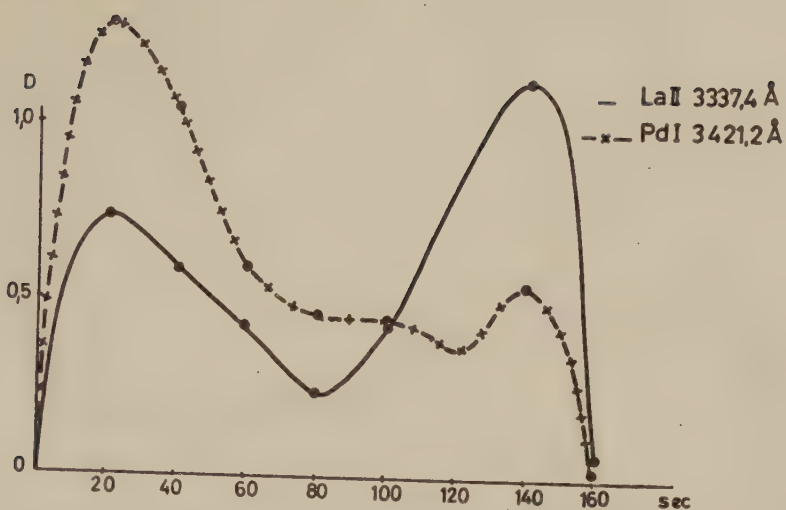


Figure IV.2 - Courbes d'émission du lanthane et du palladium en fonction du temps d'arcage pour K_2SO_4 en tant que tampon spectroscopique (15 ampères, CO_2)

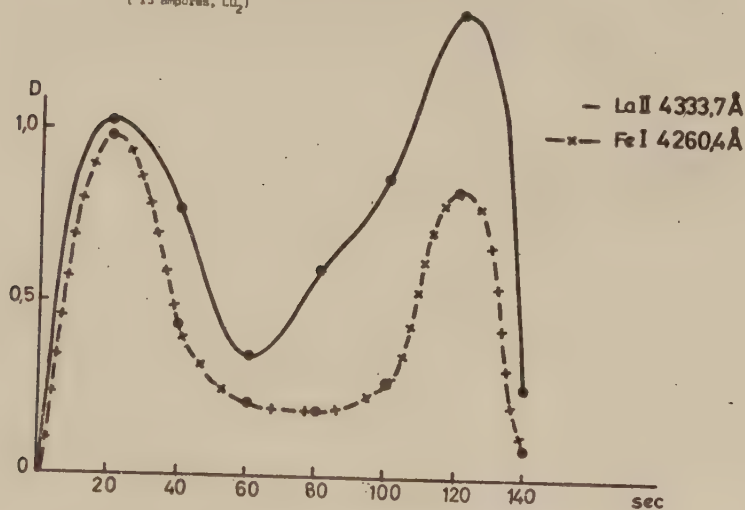


Figure IV.3 - Courbes d'émission du lanthane et du fer en fonction du temps d'arcage pour K_2SO_4 en tant que tampon spectroscopique (15 ampères, CO_2)

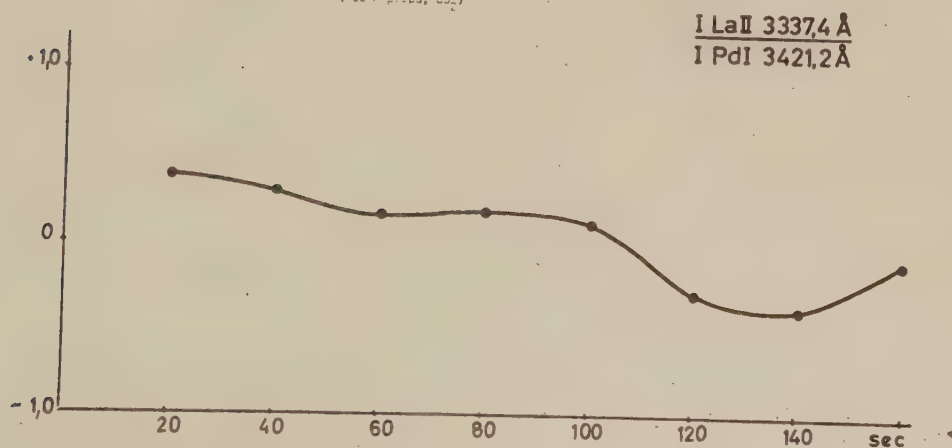


Figure IV.4 - Rapport d'intensité de LaII 3337,4 Å et PdI 3421,2 Å en fonction du temps d'arcage pour K_2SO_4 en tant que tampon spectroscopique (15 ampères, CO_2)

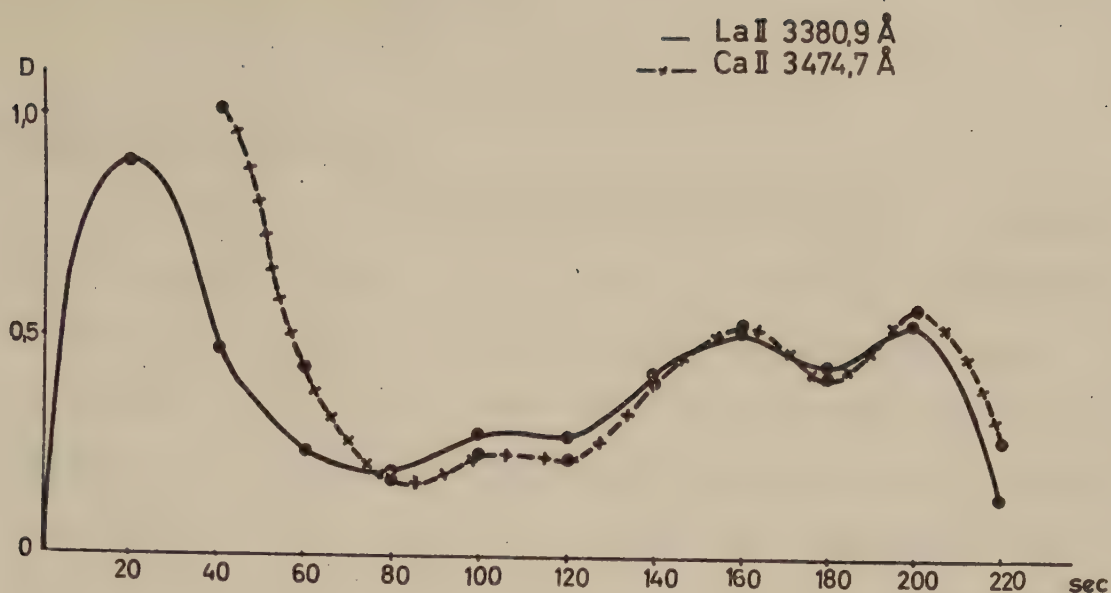


Figure IV.5 - Courbes d'émission du lanthane et du calcium en fonction du temps d'exposition pour CaF_2 en tant que tampon spectroscopique (15 ampères, CO_2)

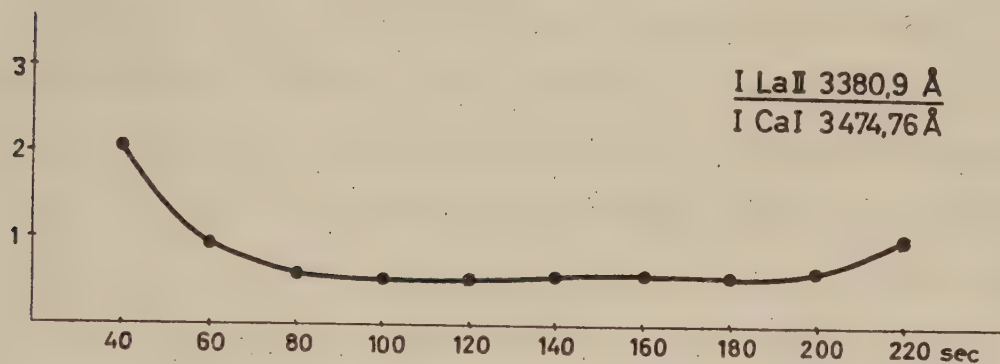


Figure IV.6 - Rapport d'intensité de LaII 3380,9 Å et CaII 3474,76 Å en fonction du temps d'exposition pour CaF_2 en tant que tampon spectroscopique (15 ampères, CO_2)

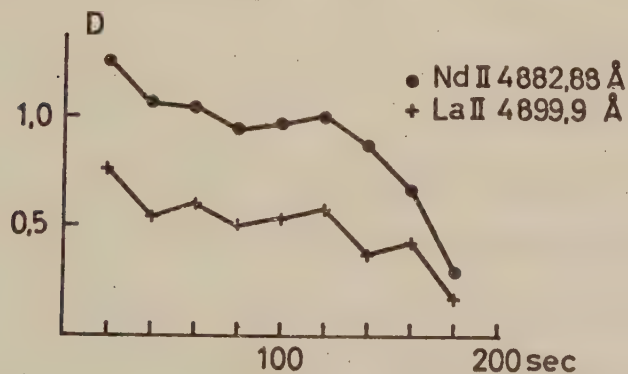


Figure IV.7 - Courbes d'émission du lanthane et du néodyme en fonction du temps d'exposition (15 ampères, CO_2)

IV.3. RESULTATS DE L'ANALYSE :

Nous avons fait le dosage en utilisant différents tampons spectroscopiques : graphite, K_2SO_4 , KCl , CaF_2 , NaF , à une intensité de courant de 17 ampères et dans une atmosphère de gaz carbonique. Ces expériences sont faites avec un réseau à 590 traits/mm. dans le premier ordre (dispersion 5 Å/mm) et dans le deuxième ordre (dispersion $2,5 \text{ Å/mm}$). Nous n'avons pas remarqué d'amélioration dans les matrices chaudes (fig. IV.8, IV.10). Bien sûr, les intensités étaient plus fortes dans le graphite ou CaF_2 , mais les rapports Nd/La étaient les mêmes que dans K_2SO_4 , KCl et NaF . Ceci montre que ce qui est essentiel dans l'analyse c'est d'employer un étalon interne convenable et que les tampons spectroscopiques ont une importance secondaire dans ce cas. Il est possible que l'intensité du courant qui est assez élevée, joue un rôle puisque, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le tampon spectroscopique est très vite éliminé à partir de 15 ampères.

Les courbes analytiques sont tracées sur deux couples de raies:

$$\frac{Nd \text{ II } 3973,27 \text{ Å}}{La \text{ II } 3925,09 \text{ Å}} \quad \text{et} \quad \frac{Nd \text{ II } 4012,25 \text{ Å}}{La \text{ II } 4007,65 \text{ Å}}$$

Le deuxième couple nous donne les meilleurs résultats (fig. IV.8, IV.9). Sur les courbes (fig. IV.8, IV.11) sont représentés les résultats d'analyse dans le premier ordre (fig. IV.8) et dans le deuxième ordre (fig. IV.11) avec le graphite comme tampon spectroscopique. La limite de détection est la même.

Dans tous les cas, on trouve dans l'oxyde de lanthane utilisé environ 50 ppm. de néodyme. FASSEL et ses collaborateurs donnent comme

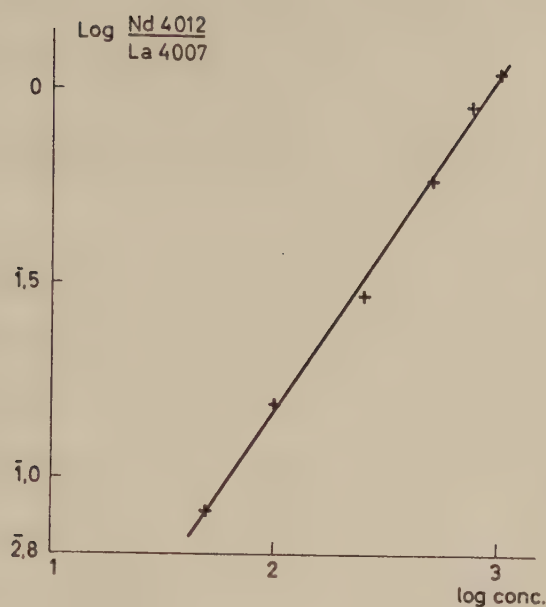


Figure IV.8 - Courbe représentant le dosage du néodyme dans le lanthane au moyen du couple de raies $\text{Nd II } 4012 \text{ \AA} / \text{La II } 4007 \text{ \AA}$ pour le grenille en tant que témoin spectroscopique (17 ampères, CO_2 , 1^{er} ordre)

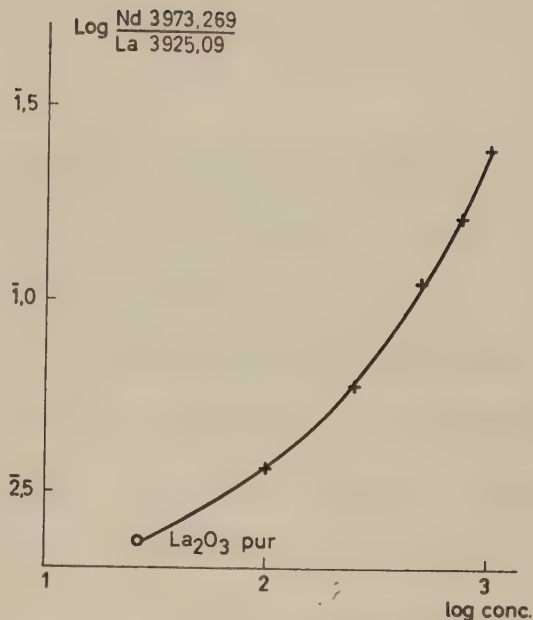


Figure IV.9 - Courbe représentant le dosage du néodyme dans le lanthane au moyen du couple de raies $\text{Nd II } 3973 \text{ \AA} / \text{La II } 3925 \text{ \AA}$ pour le graphite en tant que témoin spectroscopique (17 ampères, CO_2 , 1^{er} ordre)

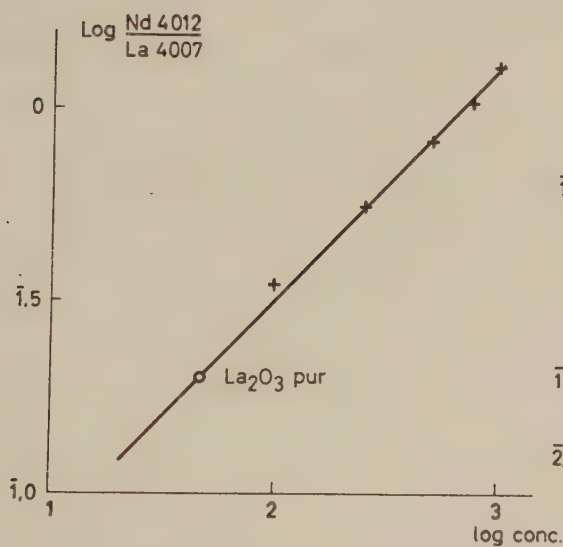


Figure IV.10 - Courbe représentant le dosage du néodyme dans le lanthane au moyen du couple de raies $\text{Nd } 4012 \text{ \AA} / \text{La II } 4007 \text{ \AA}$ pour K_2SO_4 en tant que témoin spectroscopique (17 ampères, CO_2 , 1^{er} ordre)

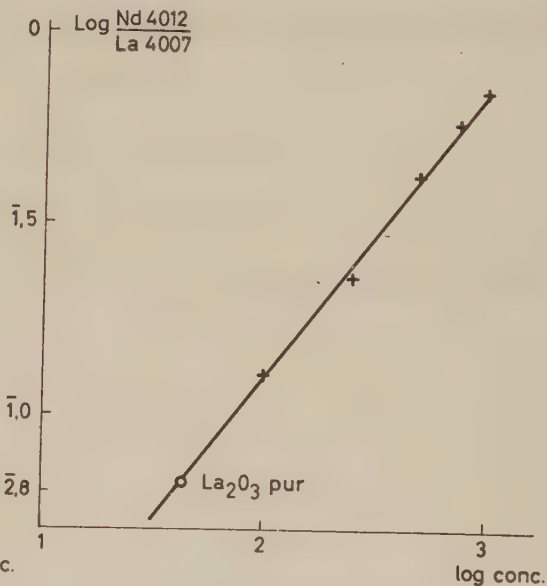


Figure IV.11 - Courbe représentant le dosage du néodyme dans le lanthane au moyen du couple de raies $\text{Nd II } 4012 \text{ \AA} / \text{La II } 4007 \text{ \AA}$ pour le graphite en tant que témoin spectroscopique (17 ampères, 2^{er} ordre)

limite de détection du néodyme dans le lanthane 200 ppm. sur le couple de raies Nd 3973/La 3925. (48)

IV.4. LIMITE DE DETECTION DU LANTHANE ET DU NEODYME DANS DIVERS COMPOSES :

Nous avons pu déceler le lanthane et le néodyme dans les substances employées comme tampon spectroscopiques jusqu'à 10 ppm. Nous n'avons pas poursuivi d'études analytiques intensives étant donné qu'on ne pouvait pas espérer une amélioration importante de la méthode⁽⁴⁹⁾. Néanmoins, nous avons effectué des analyses de lanthane dans des roches en utilisant le tampon KCl à une intensité de courant de 15 ampères et dans une atmosphère de gaz carbonique. Nous avons obtenu des résultats qui se comparent favorablement avec les résultats de dosage par d'autres méthodes : analyse par activation, spectrographie de masse et également spectrographie d'arc. Les résultats sont les suivants :

- l'analyse par activation donne 35 ppm. ;
- l'analyse par spectrographie de masse donne 30 ppm. ;
- l'analyse semiquantitative par spectrographie d'arc (NANCY) donne environ 40 ppm. ;
- notre analyse donne $30 \text{ ppm} \pm 5 \text{ ppm.}$

CHAPITRE V

MESURES DES TEMPERATURES DE L'ARC (I) :

Le lanthane comme espèce thermométrique

Dans ce chapitre nous allons discuter les mesures de température dans le plasma d'arc. De nombreux auteurs ont décrit différentes méthodes, telles que :

- a) mesure utilisant le rapport de deux raies de la même espèce, atomique ou ionique ;
- b) mesure à partir des intensités relatives des raies spectrales d'un même spectre atomique ou ionique ayant des probabilités de transitions bien connues (méthode de CORLISS)⁽⁵⁰⁾ ;
- c) mesure à partir des bandes moléculaires^(51, 52, 53).

Nous avons utilisé les méthodes a) et b).

V.1. MESURE DE TEMPERATURE PAR LE RAPPORT $\text{La II}/\text{La II}$ (raies ioniques) :

Si on mesure la température par cette méthode, il faut utiliser un couple de raies spectrales choisies d'après certains critères. Les deux raies utilisées doivent être proches l'une de l'autre en longueur d'onde, posséder des probabilités de transitions bien connues⁽⁵⁴⁾, et des niveaux d'énergies supérieures très différents. Cette méthode est décrite par BOUMANS⁽²⁾ et PEARCE⁽⁵⁵⁾ et la température se calcule par la formule donnée dans le chapitre I. Nos mesures de température de l'arc au lanthane ont été faites avec plusieurs couples de raies spectrales dont les caractéristiques sont données dans le Tableau V.1.⁽⁵⁶⁾

TABLEAU V.1.

Caractéristiques des couples de raies de La II employées pour les
mesures de température :

Raie	gA $10^8/\text{sec}$	NIVEAU SUPERIEUR			NIVEAU INFERIEUR		
		Niveau	Config.	Energie cm^{-1}	Niveau	Config.	Energie cm^{-1}
La II 4363.062 Å	9	f^3D_3	$5d(2D)7s$	51228,57	$y^3D_3^o$	$5d(2D)6p$	28315,25
La II 4364.666 Å	0,060	$y^3P_1^o$	$5d(2D)6p$	28154,55	a^3P_o	$5d^2$	5249,70
La II 4354.399 Å	0,56	$y^1P_1^o$	$5d(2D)6p$	30353,33	a^1S_o	$6s^2$	7394,57
La II 3864.49 Å	28	f^3D_5	$5d(2D)6d$	54434,65	$x^3F_4^o$	$5d(2D)6p$	28565,40
La II 3773.12 Å	27	f^3G_4	$5d(2D)6d$	53333,37	$x^3F_3^o$	$5d(2D)6p$	26837,66
La II 3936,22 Å	0,054	$x^3F_2^o$	$5d(2D)6p$	26414,01	a^3F_3	$5d^2$	1016,00
La II 3846,00 Å	0,047	$y^3D_2^o$	$5d(2D)6p$	27388,11	a^1D_2	$5d(2D)6s$	1394,46

Les valeurs de gA sont prises dans les tables ⁽⁵⁴⁾ sauf pour la raie de La II 4363,06 Å dont le gA a été calculé d'après la valeur $gA = 13 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$ pour la raie de La II 4411,21 Å : $f^3D_3 (5d(2D)7s)$ $x^3F_4^o (5d(2D)6p)$, les deux raies ayant le même niveau supérieur ⁽²⁵⁾.

Il existe des différences très nettes entre les températures obtenues avec différents couples de raies, ce que le Tableau V.2. montre bien.

Valeurs moyennes de températures obtenues avec différents couples de raies La II/La I. :

matrice	courant	gaz	D LaII 4364	$\frac{T \text{ 3846}}{3873}$	$\frac{T \text{ 3846}}{3864}$	$\frac{T \text{ 3936}}{3864}$	$\frac{T \text{ 4364}}{4363}$	$\frac{T \text{ 4354}}{4363}$
RbCl	7 amp	CO ₂	0,941		5055		4035	
" "	"	"	0,994		4725		3790	
" "	"	"	1,342	4702	5025	4860	3746	
" "	"	"			4965			
" "	"	"			5480			
" "	"	argon	0,861				4113	
" "	"	azote	0,845				4150	
KCl	7 amp	CO ₂	0,369	4751		4383		
" "	"	"	0,479	4322	4644		4171	
" "	"	"	0,796	4788	5094	4528	4220	
" "	"	"	0,810	4565	5073	4848	4344	
" "	"	"	1,158		5162		3900	
" "	"	"	1,161				3872	
" "	"	"	1,244	4480	4851		3863	
" "	"	"	1,331				4043	4161
" "	"	"	1,389	4748	5249		3689	
" "	"	"			4891			
" "	4 amp	"	0,184	4640	5038	4762	5017	4644
" "	"	"	0,232	4521	4964	4645	4747	4344
" "	7 amp	air	0,485				4673	
" "	"	"	0,634				4429	
" "	4 amp	"	0,099				5387	5042
" "	"	"	0,160				4980	4558
" "	"	argon	0,038	5128	5825	5634	4779	4901
" "	"	"	0,317	5431	5963	5879	5040	

mattice	courant	gaz	D LaII 4364	$\frac{T \ 3846}{3873}$	$\frac{T \ 3846}{3864}$	$\frac{T \ 3936}{3864}$	$\frac{T \ 4364}{4363}$	$\frac{T \ 4354}{4363}$
KCl	7 amp	argon	1,122				4333	
" "	"	azote	0,926				4249	
" "	"	"	1,137				4259	
" "	"	"	1,207				4300	
NaCl	7 amp	CO ₂	0,328		5023		4273	
" "	"	"	0,649	4605	5073	4807	4420	4379
" "	"	"	0,703	4616	5131	4805	4441	
" "	"	"	0,851		4807		3947	
" "	"	"	1,027		4728		3834	
" "	"	"	1,191				4169	4676
" "	"	"	1,382		4973		3808	
" "	"	"			4699			
NaCl	4 amp	CO ₂	0,197	4675	5120	4792	4702	4633
" "	"	"	0,208	4551	4973	4670	4708	4422
" "	7 amp	air	0,536				4486	4204
" "	"	"	0,604				4474	
" "	4 amp	air	0,065				5233	5052
" "	"	"	0,084				4704	4526
" "	4 amp	argon	0,05	5057	5813	5600	4927	5311
" "	"	"	0,221	4804	5213	5080	4735	
" "	7 amp	azote	0,626				4292	
CaCl ₂	7 amp	CO ₂	0,752	4660	5050		4100	
" "	"	"	0,796		5280		3990	
" "	"	"	1,090	4703	5350		3976	
" "	7 amp	azote	0,626				4170	
" "	"	argon	0,308				4830	

matrice	courant	gaz	D LaII 4364	$\frac{T \ 3846}{3873}$	$\frac{T \ 3846}{3864}$	$\frac{T \ 3936}{3864}$	$\frac{T \ 4364}{4363}$	$\frac{T \ 4354}{4363}$
CaF ₂	7 amp	air	1,218				4040	
" "	7 amp	CO ₂	0,638	4670	5219		4170	
" "	"	"			5204			
" "	"	"			5470			
" "	"	"			5301			
" "	"	"			5280			
MgCl ₂	7 amp	CO ₂				5502		
" "	"	"						
Rb ₂ SO ₄	7 amp	CO ₂	0,278		4995		4675	
" "	"	"	0,346	4774	5220	4951	4803	4736
" "	"	"	0,416	4832	5265	4970	4670	4460
" "	"	"	0,55	4600	5003	4772	3959	4307
" "	"	"	0,789	4569	4966	4648	4195	
" "	"	"	1,078	4788	5194	4870	4006	
" "	"	"			5090			
" "	"	"			5231			
" "	4 amp	CO ₂	0,637	5552	5359			
" "	"	"	0,660	5010	5677	5320	4528	4453
" "	7 amp	air	0,244				4831	4600
" "	"	"	0,349				4270	4121
K ₂ SO ₄	7 amp	CO ₂	0,28		5048		4526	
" "	"	"	0,331		5241	4975	4972	4778
" "	"	"	0,333	4787	5160	4881	4682	4634
" "	"	"	0,744	4716	4966	4577	4442	
" "	"	"	0,966	4618	5028	4730	4387	

matrice	courant	gaz	U LaII 4364	$\frac{T \ 3846}{3873}$	$\frac{T \ 3846}{3864}$	$\frac{T \ 3936}{3864}$	$\frac{T \ 4364}{4363}$	$\frac{T \ 4354}{4363}$
K_2SO_4	7 amp	CO_2			5083			
" "	"	"			4911			
" "	"	"		4646	4997	4683		4181
" "	4 amp	CO_2	0,045		5651	5491	4946	5721
" "	"	"			5303	5227		
" "	7 amp	air	0,156				5248	5129
" "	"	"	0,179				4625	4019
" "	7 amp	azote	0,595				4557	
" "	"	"	0,333				4487	
Na_2SO_4	7 amp	CO_2	0,292		4756		4572	
" "	"	"	0,591	4683	5249	4982	4647	4501
" "	"	"	0,694	4703	5305	4954	4564	4400
" "	"	"	0,749	4788	5199		4351	5214
" "	"	"	0,753	4419	4809	4496	4012	
" "	"	"	1,34	4657	5180	4909	4167	
" "	"	"			5468			
" "	"	"			5094			
Na_2SO_4	4 amp	CO_2	0,134	4735	5337	5088	4425	4243
" "	"	"	0,193	4875	5402	5066	4487	4482
" "	7 amp	air	0,333				4620	4389
" "	"	"	0,453				4107	
" "	4 amp	air	0,092				4949	4746
" "	"	"	0,093				4650	4443
" "	4 amp	azote	0,052	5383	6025	5929	4937	4890
" "	"	"	0,067	5596	5917	6097	5108	5399

matrice	courant	gaz	D LaII 4364	$\frac{T \ 3846}{3873}$	$\frac{T \ 3846}{3864}$	$\frac{T \ 3936}{3864}$	$\frac{T \ 4364}{4363}$	$\frac{T \ 4354}{4363}$
Na_2SO_4	7 amp	azote	0,447				4385	
CaSO_4	7 amp	air	1,355				4400	
" "	"	CO_2		5332				
" "	"	"					4220	
MgSO_4	7 amp	air	1,497				4646	
" "	"	"	1,181				4350	
" "	"	"	0,281				4032	
" "	"	"	0,444				4590	
" "	4 amp	argon	0,05				5000	

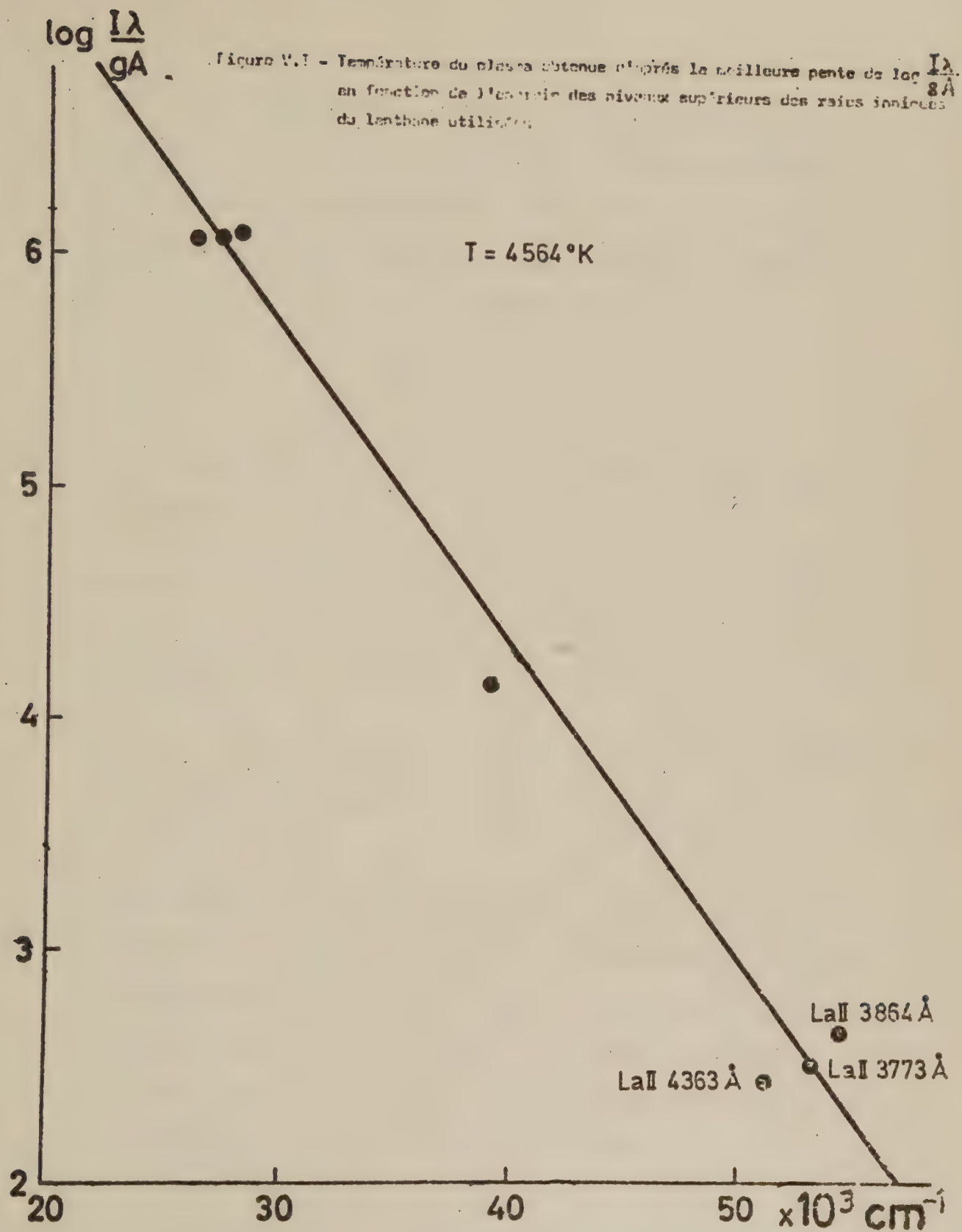
V.2. LES TEMPERATURES : T La II 3846/La II 3773 ; T La II 3846/La II 3864 ;
T La II 3936/La II 3864 -

Ces températures ne peuvent être mesurées que dans les atmosphères gazeuses ne contenant pas d'azote. La formation des bandes de cyanogène (CN) à ces longueurs d'onde empêche la mesure. Le Tableau V.2 montre que les températures obtenues d'après les raies dont le niveau supérieur appartient à la configuration $5d(^2D)6d$ se comportent d'une manière identique. Les écarts entre elles existent, mais ils sont toujours du même ordre de grandeur.

Si on suppose que la température T La II 3846/La II 3864 est correcte et que la température T La II 3846/La II 3773 ne l'est pas, la relation :

$$d \log \frac{(gA)_A}{(gA)_B} = \frac{d T \times 5040 (V_A - V_B)}{T^2} \quad \text{V.1.}$$

où l'indice A désigne la raie La II 3773 Å et l'indice B La II 3846 Å (l'erreur est supposée être sur gA 3773), donne une valeur constante $0,30 \pm 0,03$ pour 33 mesures indépendantes, ce qui suggère que le coefficient de transition de gA La II 3773 est en erreur d'un facteur... qu'il est trop fort. En l'occurrence, la courbe (fig. V.1) de $\log \frac{I\lambda}{gA}$ en fonction de l'énergie du niveau supérieur tracée pour un certain nombre de raies de La II y compris celles mentionnées dans le Tableau V.1 montre que le gA La II 3773 Å doit être plus faible d'un facteur 2 ou au contraire que le gA de La II 3864 Å doit être plus fort d'un facteur 2.



Les températures de ce groupe sont constantes au cours de l'arçage (fig. V.2) et d'autre part, les différences de température entre les tampons spectroscopiques ne sont pas très importantes. Les températures augmentent légèrement avec le potentiel d'ionisation du cation (Tableau V.3 et plus loin Tableau V.4),

TABLEAU V.3.

valeurs moyennes de températures moyennes d'après le Tableau V.2
pour 7 ampères, CO_2 .

Tampons	RbCl	KCl	NaCl	CaCl_2	LaCl_3	K_2SO_4	K_2SO_4	Na_2SO_4
La II 3846 La II 3884	4847	4854	4845	5230	5295	5120	5054	5132
La II 4364 La II 4363	3857	4053	4131	4033	4170	4384	4501	4457

mais les écarts ne sont pas aussi grand que ceux que l'on pourrait attendre d'après les mesures de SEMENOVA ⁽⁵⁾, par exemple (chapitre III). Nous reprendrons la question de la variation des températures en fonction des tampons spectroscopiques à propos de nos mesures de températures au moyen d'un couple de raies du zink. Plus intéressant est l'écart entre les températures T La II 4364/La II 4363 et les autres.

Cet écart :

1 - ne peut être ramené à des écarts de g/h :

2 - la température T La II 4364/La II 4363 varie au cours du temps d'arçage. (fig. V.2, V.3)

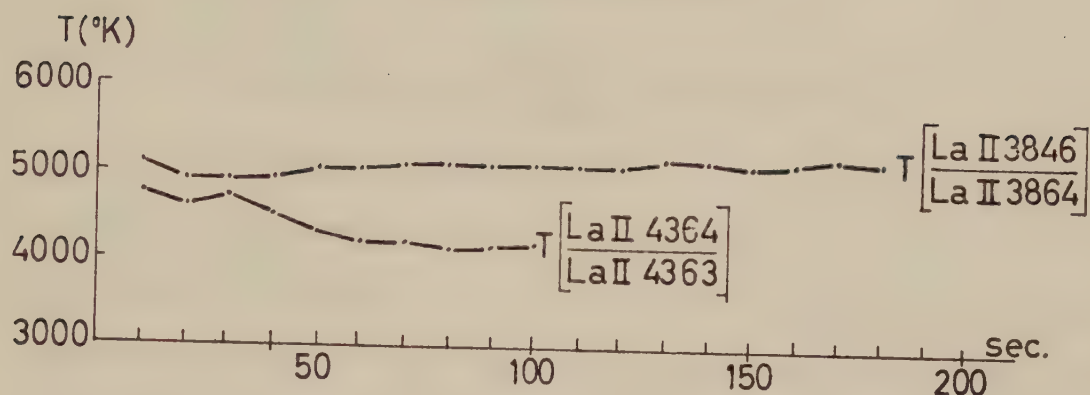


Figure V.2 - Variations de température $T \text{ La II } 3846 \text{ \AA} / \text{La II } 3864 \text{ \AA}$ et $T \text{ La II } 4364 \text{ \AA} / \text{La II } 4363 \text{ \AA}$ en fonction du temps d'argage

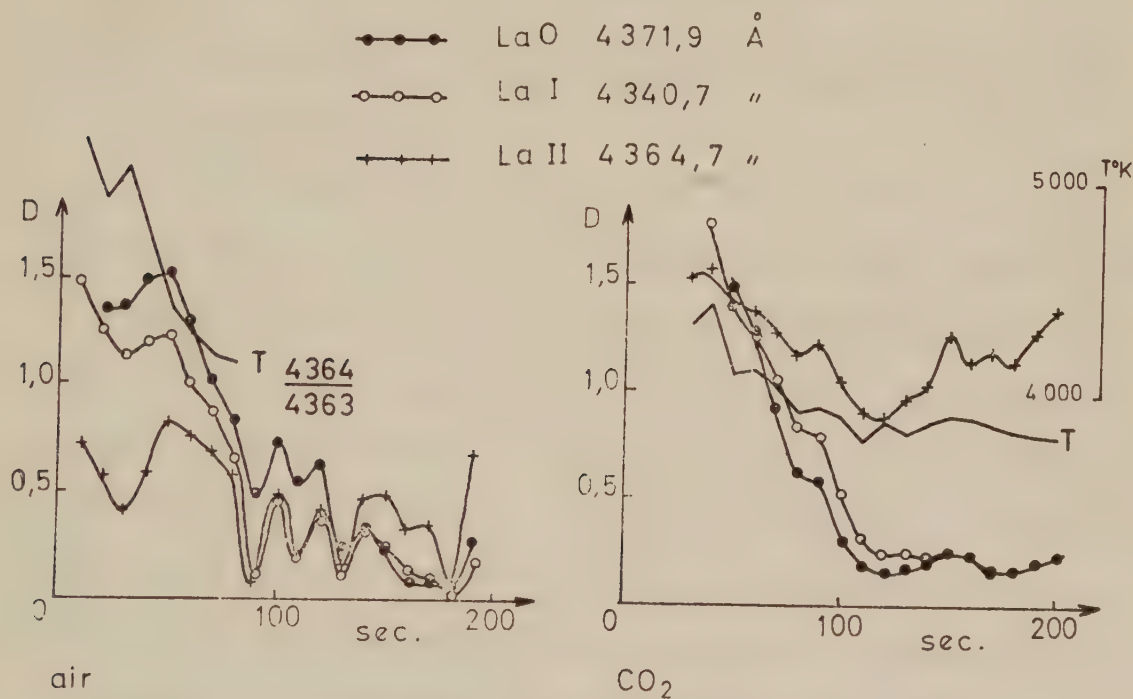


Figure V.3 - Courbes d'absorption et variation de température $T \text{ La I } 4340,4 \text{ \AA} / \text{La II } 4363 \text{ \AA}$ en fonction du temps d'argage pour KCl en fonction du temps spectroscopique pour air et CO₂ (minius) (T amp/zes)

V.3. TEMPERATURE : T La II 4364/La II 4363 :

V.3.1. - Ecart avec les autres températures :

Le calcul de $d \log \frac{(gA)_A}{(gA)_B}$ effectué sur les raies La II 4363 Å(A) et La II 4364 Å(B) en supposant là aussi que la température T La II 3846/La II 3864 est correcte et que la température La II 4364/La II 4363 ne , est pas, donne des valeurs trop différentes pour diverses expériences, en moyenne $0,56 \pm 0,30$. De ce fait, les différences entre ces deux températures sont irréductibles à des écarts de gA et il faut donc chercher d'autres explications.

V.3.2. - Variation de T La II 4364/La II 4363, en fonction du temps d'arçage :

Cette température varie plus au cours du temps d'arçage que les températures du groupe T La II 3846/La II 3864. Elle a tendance à baisser (fig. V.2 et V.3). Si l'on porte respectivement les intensités de La II 4363 Å, d'une raie de La I et d'une tête de bande de LaO en fonction du temps d'arçage, on voit que la variation de l'intensité de La I et LaO est assez considérable : l'intensité baisse assez rapidement avec le temps, alors que l'intensité de La II est relativement constante (fig. V.3). On pourrait en déduire que le degré d'ionisation augmente et donc que la température réelle augmente aussi. Cependant, T La II 4364/La II 4363 baisse, alors que T La II 3846/La II 3864 est, elle, constante. Donc, il semble que soit les intensités relatives de ces raies du lanthane atomiques et ioniques ne reflètent pas les variations de température mesurées d'après le rapport d'intensité de raies ioniques, soit que cette mesure de température est incorrecte. Il y a donc là quelque chose d'anormal.

V.3.3. - Variation de l'intensité de la raie La II 4364 Å en fonction de $T_{La II 4364/La II 4363}$:

D'après les résultats du Tableau V.2 donnant les températures moyennes et l'intensité moyenne obtenue pour chaque expérience (ramenée à un intervalle de temps de 10 secondes), on peut tracer la courbe (fig. V.4). On voit que l'intensité de La II 4364 Å baisse quand $T_{La II 4364/La II 4363}$ augmente. Ceci est valable pour diverses expériences et divers tampons spectroscopiques donnant des températures moyennes différentes.

Ce comportement est anormal puisque l'intensité de la raie ionique devrait normalement augmenter avec la température. On remarque que le phénomène est plus prononcé, c'est-à-dire que l'intensité est plus forte pour une température plus basse, surtout pour les tampons chlorures alcalins. D'autre part, l'écart entre les températures $T_{La II 3846/La II 3773}$, $T_{La II 3846/La II 3864}$, $T_{La II 3935/La II 3605}$ et $T_{La II 4364/La II 4363}$ diminue beaucoup lorsque l'intensité de La II 4364 est faible.

La courbe (fig. V.4) est tracée pour le gaz carbonique et l'air ; un comportement totalement inverse est observé, si on change d'atmosphère gazeuse.

V.3.4. - Influence de l'atmosphère gazeuse :

Dans l'argon et l'azote, pour un tampon KCl, l'intensité de la raie ionique La II 4364 Å croît avec la température $T_{La II 4364/La II 4363}$ (fig. V.5 et V.6) ce qui est normal. La figure V.7 correspond à une mesure dans les conditions identiques aux figures V.5 et V.6, mais

I LaII 4364,67

(unités arbitraires)

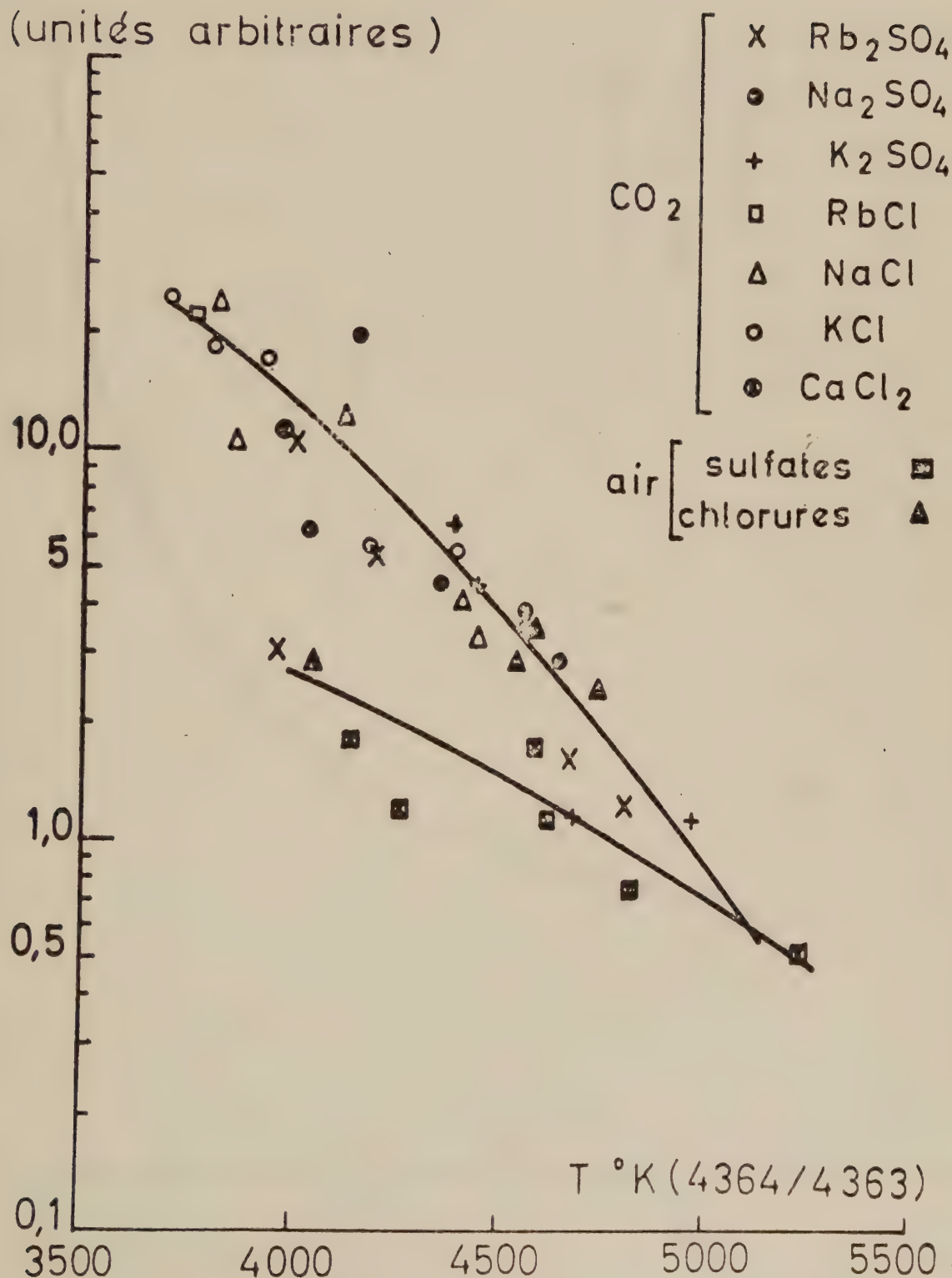
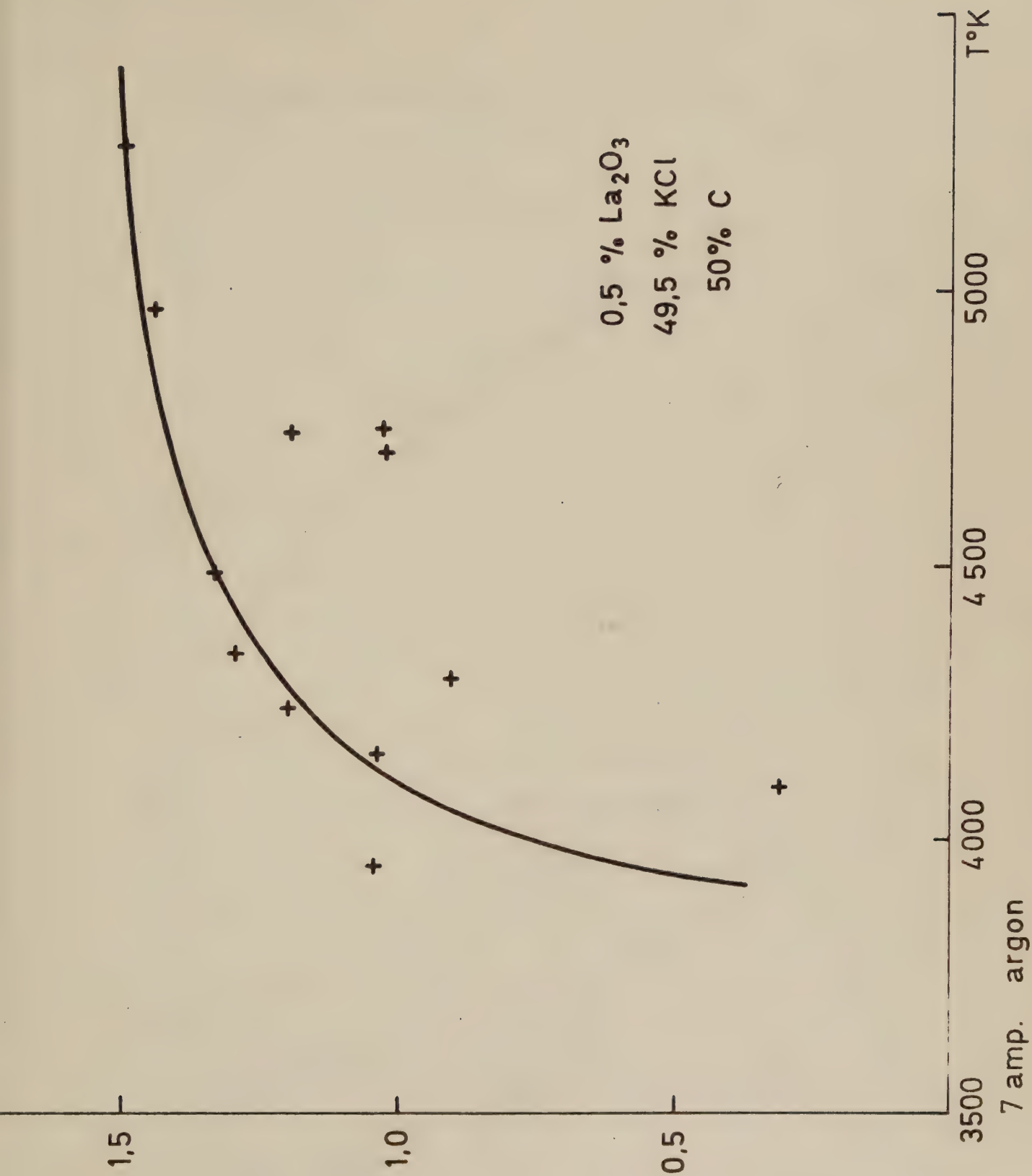


Figure V.4 - Intensité de la raie ionique du lanthane I LaII 4364,67 Å en fonction de T LaII 4364 Å/LaII 4363 Å. Les valeurs moyennes pour différents tampons spectroscopique (7 ampoules, air, CO₂)



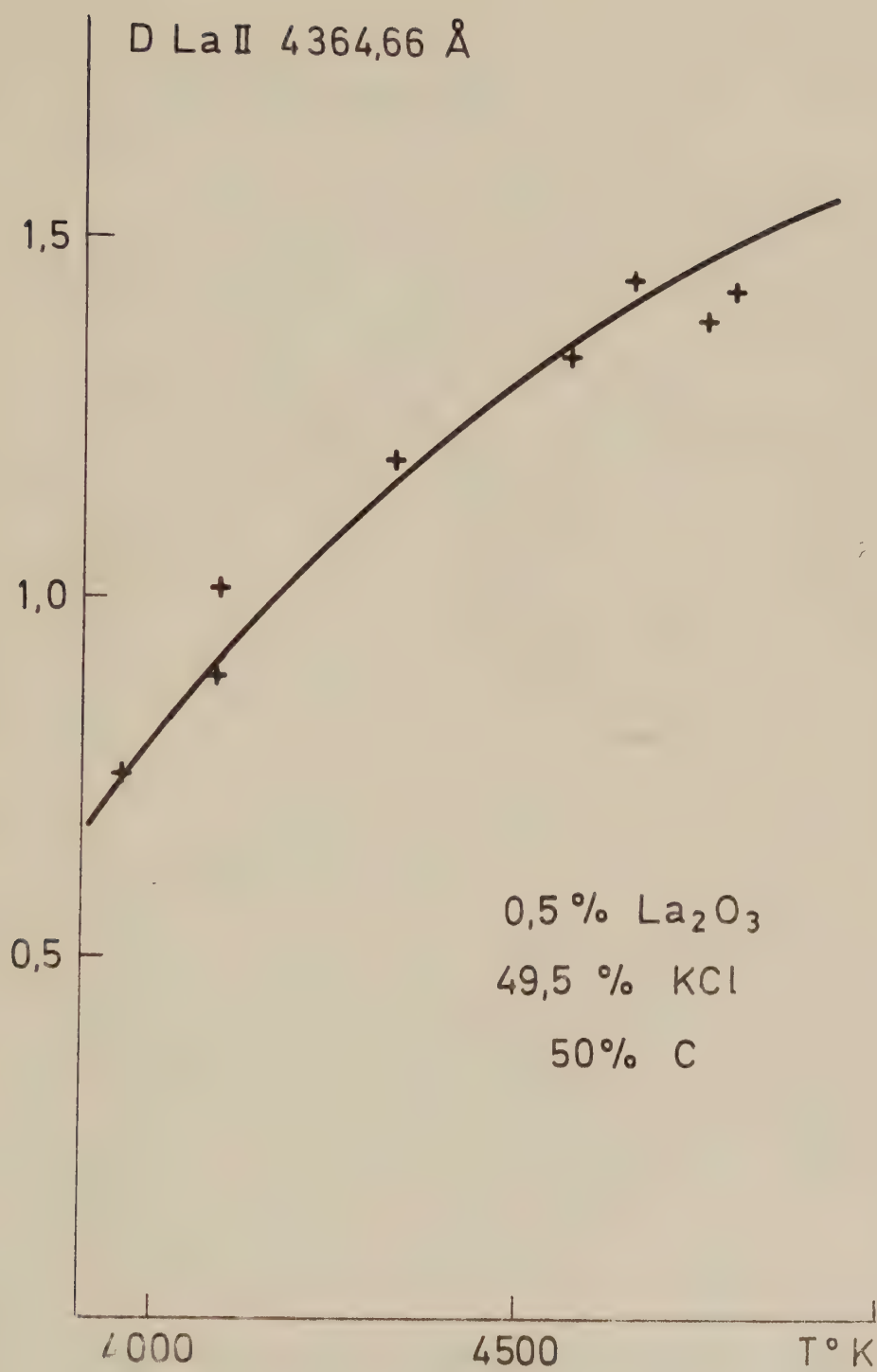


Fig. V.6 - Courbe d'émission du lanthane en fonction de T pour KCl en tant que tampon spectroscopique (7 ampères, azote)

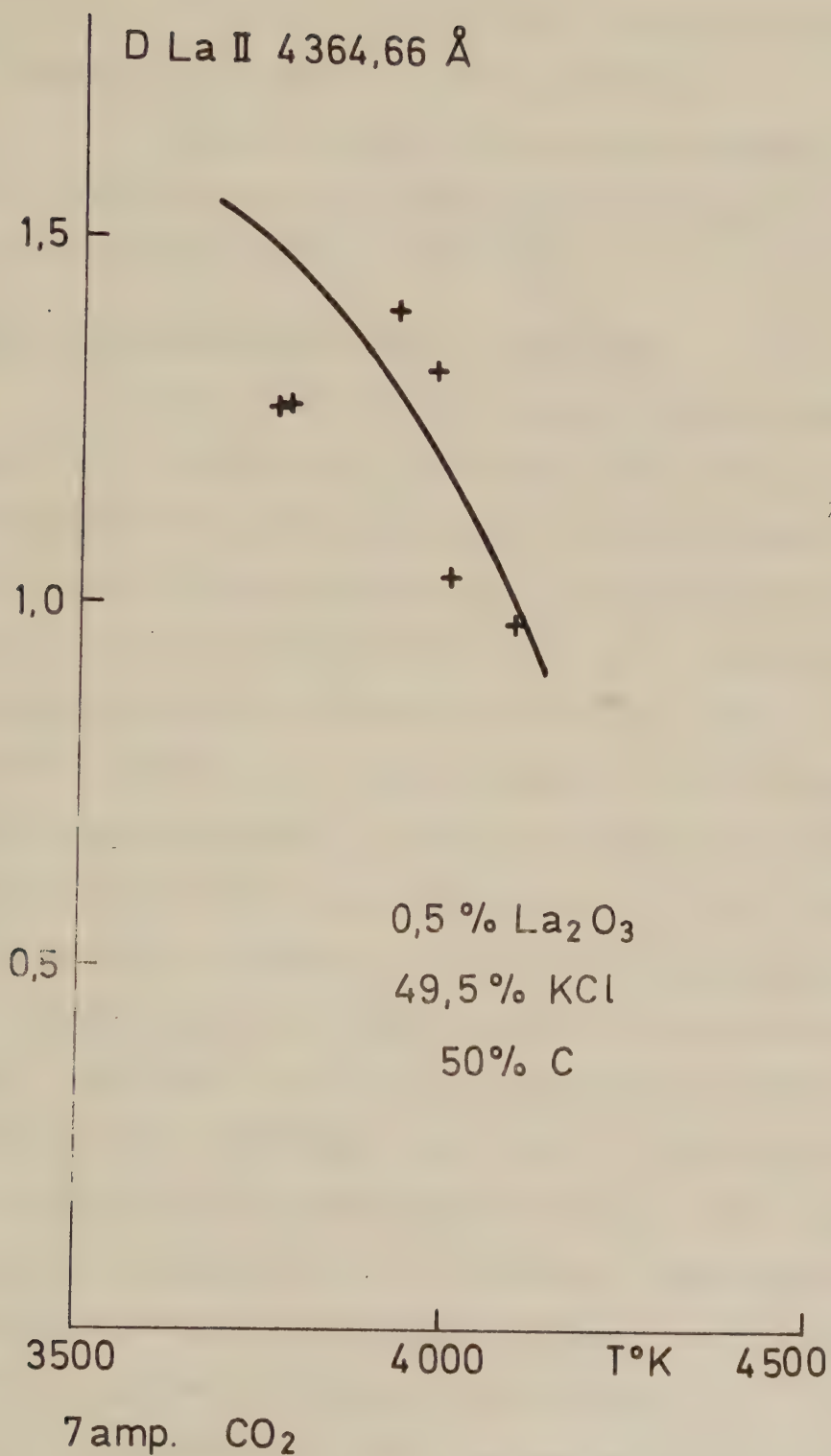


Figure V.7 - Courbe d'émission du lanthane en fonction de T LaII 4364 Å/LaII 4364 Å pour KCl en tant que tampon spectroscopique (7 ampères, CO₂)

pour le gaz carbonique (les mesures ont été faites sur les spectres enregistrés sur la même plaque photographique).

Il est donc évident que dans les gaz oxygènes un processus intervient qui change la relation intensité-température au moins pour le couple de raies de La II 4364 Å/4363 Å.

V.4. ORIGINE DES ECARTS DE MESURES DE TEMPERATURE :

Les perturbations observées dans les gaz oxygènes paraissent être liées à la présence de la molécule LaO. En effet, cette molécule est stable à haute température (potentiel de dissociation 8,2 eV). On la voit nettement apparaître dans les spectres lorsque l'on ajoute progressivement du KCl au graphite (fig. V.8). Le sel alcalin impose une basse température et stabilise donc cette molécule. Le Tableau V.4 montre l'influence de l'addition progressive du tampon au graphite sur les températures calculées au moyen de couples de raies de lanthane. La relation anormale entre l'intensité de La II 4364 Å et la température T La II 4364/La II 4363 peut s'expliquer, si l'on admet que la mesure est faussée parce-que l'intensité de la raie à bas potentiel d'excitation (La II 4364 Å) est trop élevée par rapport à l'intensité de la raie à haut potentiel d'excitation (La II 4363 Å). C'est-à-dire qu'il y aurait une modification de la population des niveaux excités, modification d'autant plus importante que la "température" apparente est plus basse. L'examen du diagramme des niveaux d'énergie de La II et de la molécule LaO (fig. V.9) fournit une explication possible.

La molécule LaO possède de nombreux niveaux d'énergie et plusieurs têtes de bandes comme suit :

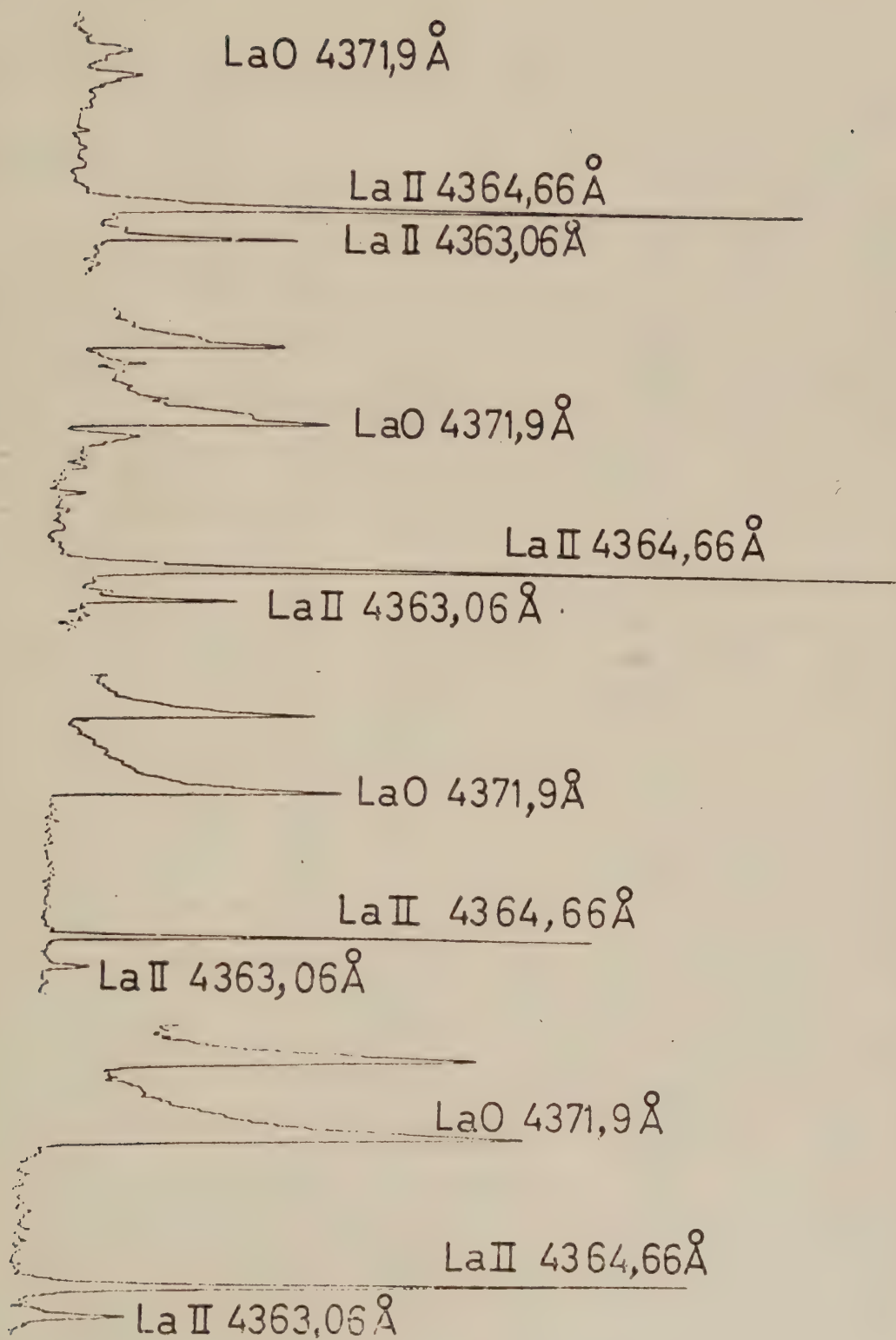


Figure 1. - Variations d'intensité de quelques raies ioniques du lanthane et de la tête de bande de la molécule LaO lorsque l'on ajoute progressivement de l'oxyde de lanthane.

TABLEAU V.4

Résultats expérimentaux des mesures de température du lanthane
en fonction des matrices et leur concentration

^{203}Po 0,5 % + matrice	D La II, 4364,6 Å	T°K (4364/4363)	D La II, 3846,0 Å	T°K (3846/386)
sans addition	1,113	4639	0,799	6660
+ 5 % RbCl	1,050	4061	0,829	5416
+25 % RbCl	0,884	3802	0,533	5117
+ 5 % Rb_2SO_4	0,860	3920	0,550	5250
+25 % Rb_2SO_4	0,742	3787	0,434	5012
+ 5 % KCl	1,134	3998	0,932	5431
+25 % KCl	0,951	3887	0,530	5012
+ 5 % K_2SO_4	0,895	3972	0,70	5494
+25 % K_2SO_4	0,635	3747	0,397	5148
+ 5 % KF	1,076	4189	0,700	5998
+25 % KF	0,811	3765	0,535	5137
+ 5 % NaCl	0,959	3955	0,596	5383
+25 % NaCl	0,630	-	0,417	5190
+ 5 % Na_2SO_4	0,896	4199	0,454	5811
+25 % Na_2SO_4	0,780	3758	0,533	5226
+ 5 % NaF	1,322	4187	0,701	5554
+25 % NaF	0,772	3891	0,398	5085
+ 5 % SrCl_2	0,948	4339	0,682	6200
+25 % SrCl_2	0,986	4135	0,538	5863
+ 5 % SrSO_4	0,766	4277	0,306	5634
+25 % SrSO_4	0,894	4067	0,629	5524

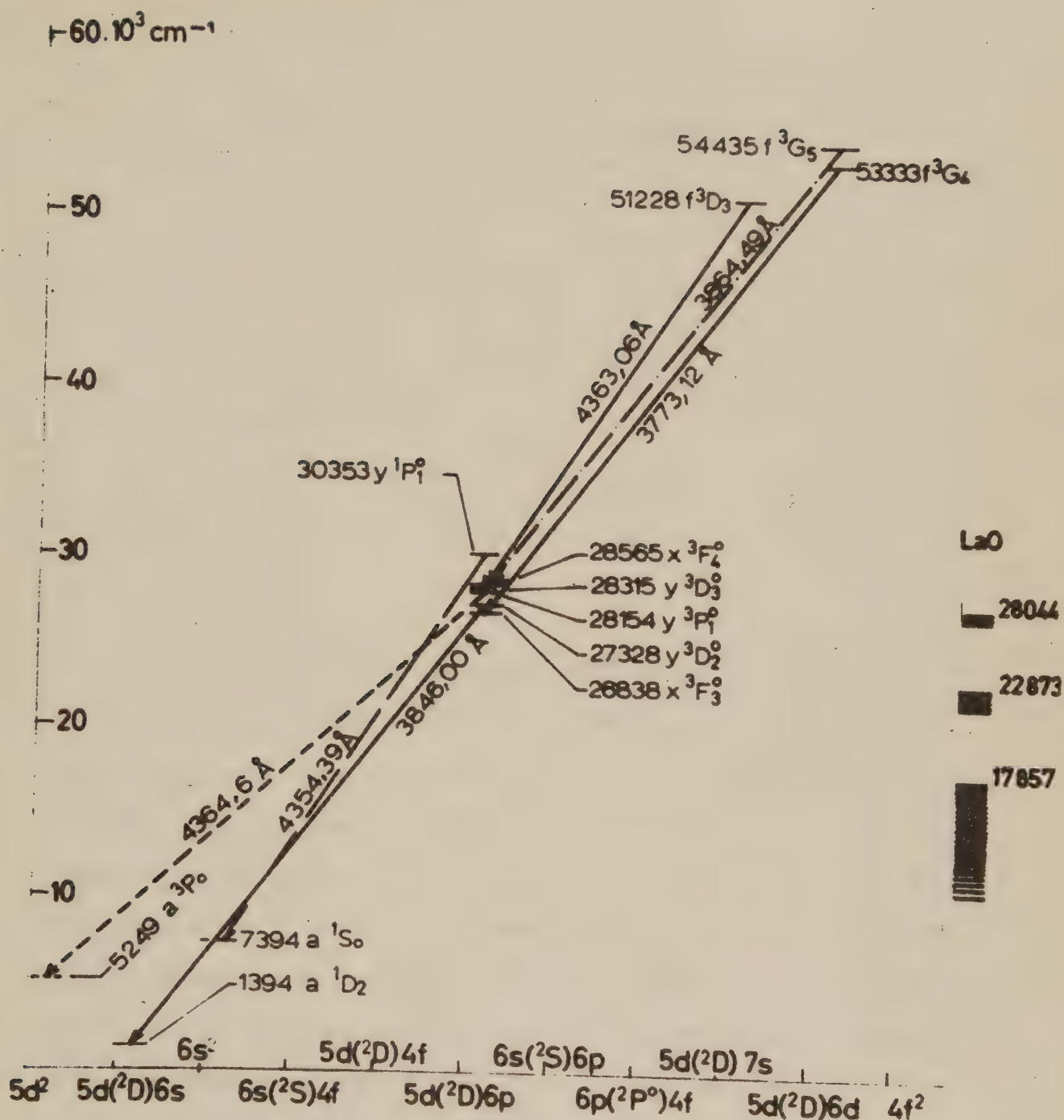


Figure V.9 - Diagramme des niveaux d'énergie de quelques raies ioniques du lanthane utilisées pour les mesures de température et de la molécule LaO

ETAT	NIVEAU D'ENERGIE (cm ⁻¹)
D	28045
C ² π	{ 22873 22628
B ² Σ	17857
A ² π	{ 13532 12668
X ² Σ	0

La transition correspondant à la raie La II 4363 Å est une transition entre le niveau $^3D_3^o$ (51228,57 cm⁻¹) de la configuration 5d(²D)7s et le niveau $y^3D_3^o$ (28315,25 cm⁻¹) de la configuration 5d(²D)6p. La transition La II 4364 Å est une transition entre le niveau $y^3P_1^o$ (28154,55 cm⁻¹) de la configuration 5d(²D)6p et le niveau a^3P_o (5249,70 cm⁻¹) de la configuration 5d². On remarque que la différence d'énergie entre les niveaux d'énergie supérieure des transitions 4363 Å et 4364 Å est égale à 23074,02 cm⁻¹, ce qui est très proche de l'énergie nécessaire pour exciter LaO de son état de base dans l'état ayant une énergie 22872,9 cm⁻¹ $[C^2\pi ; v'(o), v''(o)]$. On peut donc concevoir que les espèces La II dans l'état excité 51228,57 cm⁻¹ de la configuration 5d(²D)7s échangent de l'énergie (par collision) avec des molécules LaO au niveau fondamental pour donner des espèces La II dans un état de la configuration 5d(²D)6p proche du niveau 28154,55 cm⁻¹.

(niveau supérieur de 4364 Å) et la molécule LaO excitée selon la "réaction" $\text{La II } (5d(^2D)7s - 51228,57 \text{ cm}^{-1}) + \text{LaO (base)} \rightarrow \text{La II } (5d(^2D)6p - 28315,25 \text{ cm}^{-1}) + \text{LaO } (22872,9 \text{ cm}^{-1})$. Un tel processus conduit à la fois à un dépeuplement du niveau émetteur de la raie La II 4363 Å et à un surpeuplement du niveau émetteur de La II 4364 Å. Le rapport d'intensité de ces transitions donne alors une température trop basse et ceci d'autant plus que le niveau émetteur de La II 4364 Å est plus surpeuplé ce qui expliquerait la courbe fig. V.4.

Un calcul approximatif du dépeuplement nécessaire, en admettant une distribution initiale de BOLTZMANN, montre que l'effet observé peut être produit si 10 % environ des particules La II dans l'état $5d(^2D)7s$ réagissent avec les particules LaO selon le schéma proposé.

Cet effet ne peut naturellement se produire que si LaO est suffisamment abondant, donc si des tampons spectroscopiques à bas potentiel d'ionisation sont employés et si l'atmosphère gazeuse fournit l'oxygène nécessaire. Pour être sûr que l'oxygène de LaO provient uniquement de l'atmosphère gazeuse, nous avons fait quelques expériences en utilisant l'oxyde ou le fluorure de lanthane dilué dans les tampons contenant de l'oxygène sous forme de sulfates alcalins, ou les tampons chlorures alcalins. Dans les deux cas, toujours dans l'azote et l'argon, il n'y a pas formation de la molécule LaO.

Nos mesures de température T La II 4364/La II 4363 dans trois atmosphères gazeuses différentes pour La_2O_3 à 0,5 % avec 49,5 % KCl et 50 % de graphite en poudre, nous donnent en moyenne les valeurs suivantes :

7 amp. $\text{CO}_2 \Rightarrow 3870 \text{ }^\circ\text{K}$

7 amp. azote $\Rightarrow 4260 \text{ }^\circ\text{K}$

7 amp. argon $\Rightarrow 4490 \text{ }^\circ\text{K}$

on voit que la température calculée au moyen des deux raies de La II dans le plasma d'argon est un peu plus élevée que dans l'atmosphère d'azote ou dans le gaz carbonique.

Ceci sera en outre démontré plus loin, d'après la distribution radiale des températures calculées au moyen de couple de raies du zinc utilisé comme espèce thermométrique.

Mesure de température par la méthode de CORLISS

La méthode de mesure de température exposée ici se base sur la comparaison des probabilités de transitions connues des raies atomiques (ou ioniques) avec des intensités relatives mesurées de ces mêmes raies.

La relation qui existe entre ces deux valeurs est la suivante :

$$I = h\nu N_q A_{qp} \quad \text{V.2.}$$

Si on remplace N_q par la loi de distribution de BOLTZMANN

$$N_q = N_o \frac{g_q}{g_o} e^{-E_q/kT} \quad \text{V.3.}$$

on a pour l'intensité de la raie spectrale :

$$I = \frac{N_o}{g_o} h\nu g_q A_{qp} e^{-E_q/kT} \quad \text{V.4.}$$

à la place de ν on peut mettre :

$$\nu = c / \lambda \quad \text{V.5.}$$

et si on transforme en forme logarithmique, on obtient :

$$\log \frac{I\lambda}{g_q A_{qp}} = \log \frac{N_o hc}{g_o} - \frac{0,434 E_q}{kT} \quad \text{V.6.}$$

Le premier terme à droite est une constante pour n'importe quel élément dans le plasma (C) La température se calcule d'après :

$$T = - \frac{625 E_q}{\log \frac{I\lambda}{g_q A_{qp}} - C} \quad \text{V.7.}$$

E est donné en cm^{-1} .

En fait, on obtient la température d'après la meilleure pente de la courbe $\log I_{\lambda} / g_q A_{qp}$ en fonction de E_q . La constante C n'affecte pas la pente de cette courbe.

Pour le lanthane à 0,5 % dans KCl, expérience faite à 7 ampères et dans le gaz carbonique, nous avons obtenus d'après la pente pour la température du lanthane (fig. V.10): T 4840 °K.

Si on fait les moyennes des températures T La II 3846/3773 et T La 3846/3864 données dans le tableau, on a :

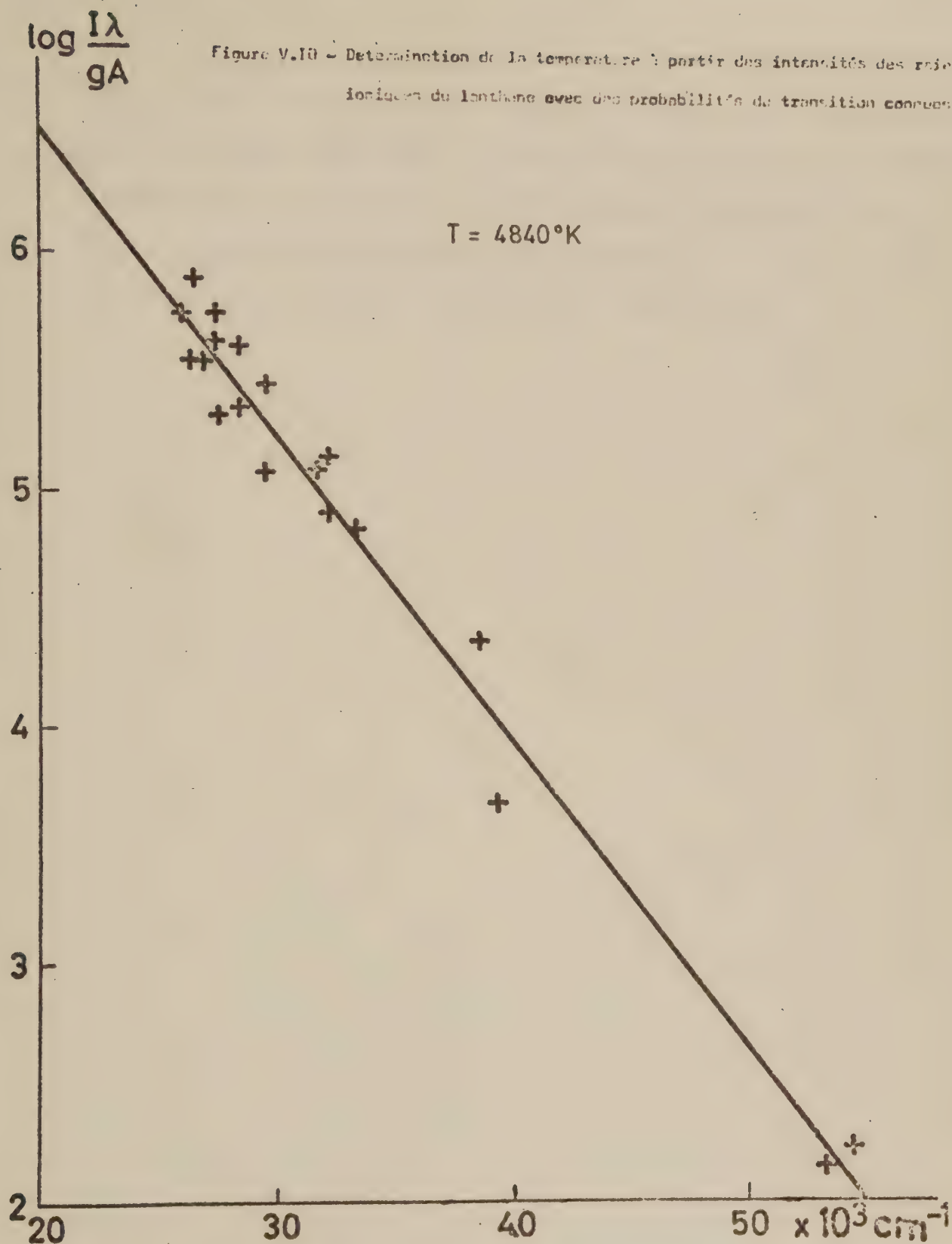
4483
4941
4819
4665
4998
4839
4742

moyenne 4784 $\pm$ 200°K (pour KCl).

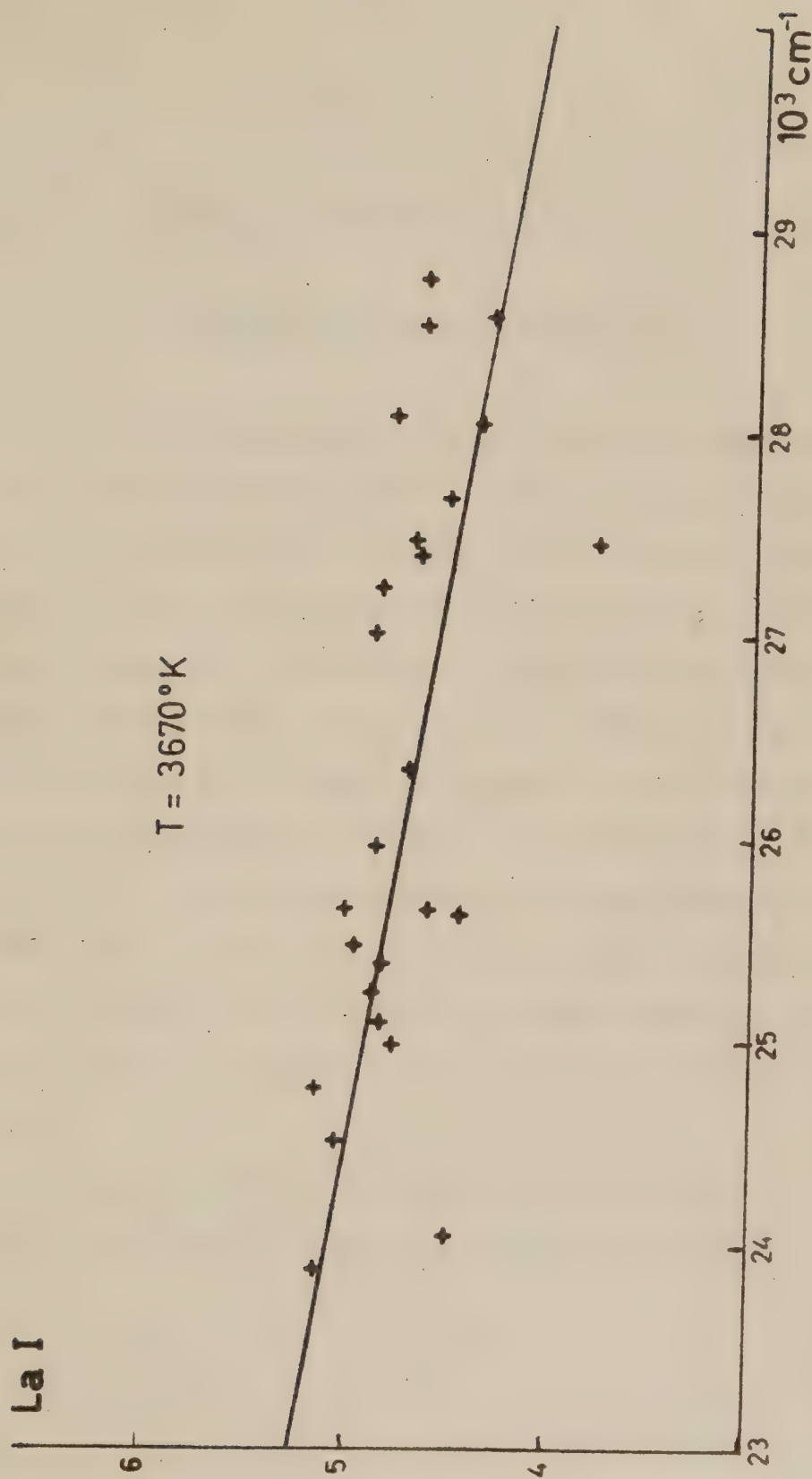
4784 °K est proche de 4840 °K obtenu d'après la pente de la courbe pour le même composé de lanthane et dans la même matrice. Les conditions d'excitation sont également identiques.

Les températures obtenues plus haut ont été calculées avec les raies ioniques. Si on fait le même calcul avec les raies atomiques de lanthane, la température obtenue est beaucoup plus faible. Par exemple, avec La II, nous avons calculé 4840 °K. La même expérience nous donne

Figure V.10 - Détermination de la température à partir des intensités des raies
ioniques du lanthane avec des probabilités de transition connues



avec $\text{La I } 3670 \text{ }^{\circ}\text{K}$ pour T lanthane (fig. V.11). On doit dire tout de suite que cette dernière température est incertaine puisque les raies atomiques utilisées ont les énergies des niveaux supérieurs très proches, ce qui donne une faible valeur pour E_q dans la relation V.7 et par conséquent une erreur assez grande pour la température ainsi calculée.



C H A P I T R E V I

MESURES DE TEMPERATURE DE L'ARC (II) :

Le zinc comme espèce thermométrique

La mesure de température de l'arc au moyen de couples de raies de Zn I est une méthode classique souvent employée par les spectrochimistes. Le zinc est un élément qui a un potentiel d'ionisation assez élevé (9,39 eV) et par conséquent une faible addition dans l'arc ne doit pas influencer la température du plasma qui est contrôlée par les éléments à bas potentiel d'ionisation (par exemple les alcalins). Le seul inconvénient est sa grande volatilité. Pour cette raison, on ne peut pas faire des mesures de température à des intensités de courant élevées. En plus, il faut éviter d'employer des concentrations trop importantes car la raie Zn I 3075,9 Å^o peut être facilement affectée par l'auto-absorption (c'est une raie de résonance, son niveau inférieur est le niveau de base). Ce qui peut apporter des erreurs dans les mesures de température.

Le couple de raies le plus idéal est Zn I 3072,06 Å^o et Zn I 3075,9 Å^o. Le Tableau VI.1 donne leurs caractéristiques (56) :

TABLEAU VI.1.

Caractéristiques des raies du zinc employées pour les mesures de températures du plasma :

$\lambda(\text{\AA})$	NIVEAU SUPERIEUR			NIVEAU INFERIEUR			V (eV)
	Niveau	Configuration	Energie (cm ⁻¹)	Niveau	Configuration	Energie (cm ⁻¹)	
Zn3072,06	4s ³ S ₁	4s(³ S)6s	65432,32	4p ³ P ₂ ^o	4s(² S)4p	32890,32	8,08
Zn3075,9	4p ³ P ₁ ^o	4s(² S)4p	32501,39	4s ² S ₀	4s ²	0	4,01

$$T_{\text{Zn}}(^{\circ}\text{K}) = \frac{20510}{2,580 + \log \frac{I_{\text{Zn } 3076}}{I_{\text{Zn } 3072}}}$$

2.580 est le logarithme du rapport des GA des raies en question d'après BOUMANS.

Les énergies des états excités de Zn I en jeu (Tableau VI.1) sont telles qu'il n'y a pas lieu de craindre des perturbations provenant de transfert par collision avec la molécule LaO.

Dans le Tableau VI.2 sont rassemblées les températures obtenues avec le zinc pour différentes expériences faites à une intensité de courant de 7 ampères et dans une atmosphère de gaz carbonique. La concentration de zinc est de 5% et il a été ajouté sous forme de l'oxyde de zinc. Sur ce tableau, on voit bien que la moyenne des températures croît avec le potentiel d'ionisation de l'élément : de rubidium jusqu'au calcium (fig.VI.1

TABLEAU VI.2

Températures moyennes calculées avec le couple de raies du zinc

(T Zn 3076/Zn 3072) pour différents tampons spectroscopiques.

RbCl	Rb ₂ SO ₄	KCl	K ₂ SO ₄	NaCl	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	CaF ₂	CaSO ₄
--	--	5374	--	--	--	--	--	--
--	--	5703	--	--	--	--	--	--
--	---	5829	--	--	--	--	--	--
5662	--	5639	--	5481	--	6630	6518	--
5311	5496	5561	5381	5522	5903	6652	--	6521
5836	5688	5873	5834	6280	6402	7113	6588	6656
5758	5683	5843	5418	6132	5994	6692	--	5954
5640	5726	5733	5412	5920	5948	6818	6737	6713
--	--	--	--	--	--	7125	6604	7290
--	--	--	--	--	--	7388	--	7271

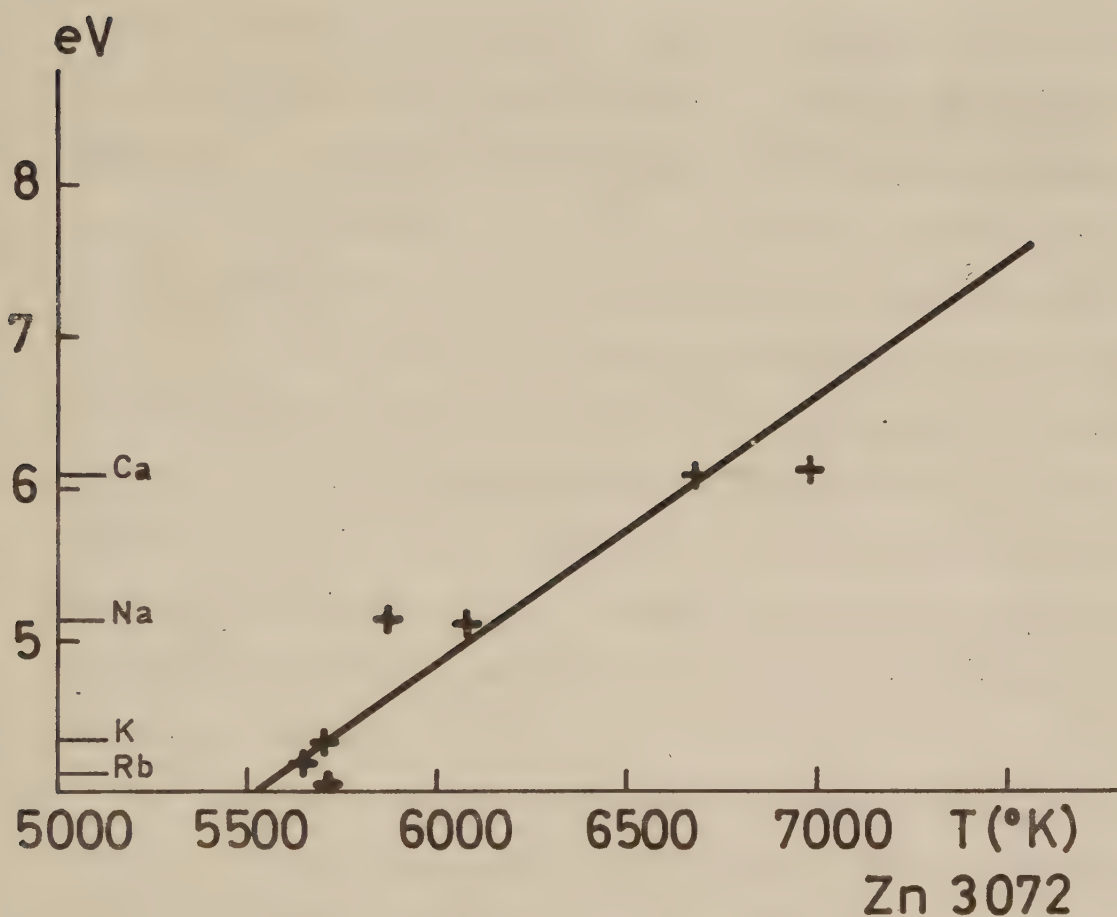


Figure VI.I - Variation des températures avec le potentiel d'ionisation de l'élément du tampon spectroscopique employé

ce qu'on ne pouvait pas déduire du Tableau V.2 où sont rassemblées toutes les températures calculées au moyen de rapport des raies ioniques du lanthane. (Les échantillons contenaient presque toujours 0,5 % de lanthane sous forme de La_2O_3 , 49,5 % de sel et 50 % de graphite en poudre). Par contre, si on change la concentration du tampon spectroscopique ajoutée de 0 à 49,5 % en conservant toujours la même concentration de lanthane (1. graphite de 99,5 % à 50 % respectivement) on voit que les valeurs de la température $T_{\text{La } 3846/3864}$ varient avec la quantité du sel et aussi avec le potentiel d'ionisation de l'élément. On obtient le comportement identique pour $T_{4364/4363}$ en fonction de concentration des sels ajoutés.

Les fig. VI.2 et VI.3 donnent les courbes représentant la relation entre la température T_{La} ou T_{Zn} et la concentration du sel ajouté. On voit que T_{La} pour le chlorure alcalin varie d'une façon différente que T_{Zn} (les courbures des deux courbes sont inversées), alors que l'allure est la même pour le tampon alcalino-terreux. Ceci indique que les espèces lanthane sont effectivement fortement perturbées en présence de sel alcalin.

D'après la température lanthane, il n'existe pas de différences marquées entre sels alcalins et alcalino-terreux (voir les points à 50% de sels, fig. VI.3). La mesure au moyen du zinc qui souligne la différence réelle (voir fig. VI.2, point à 50 % de sels) est une preuve supplémentaire de l'existence de phénomènes de transfert d'énergie dans les sels alcalins.

Figure VI.2 - Variations de $I_{\text{Zn } 3076 \text{ Å}/\text{Zn } 3072 \text{ Å}}$ en fonction de la concentration du tampon spectroscopique : KCl et CaCl_2

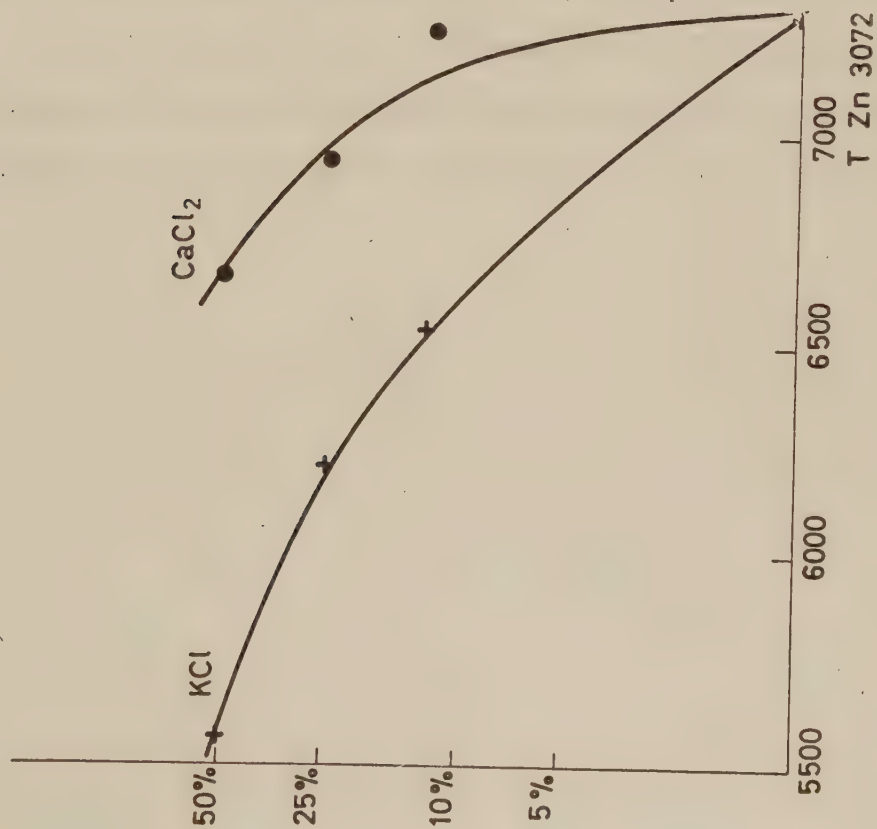
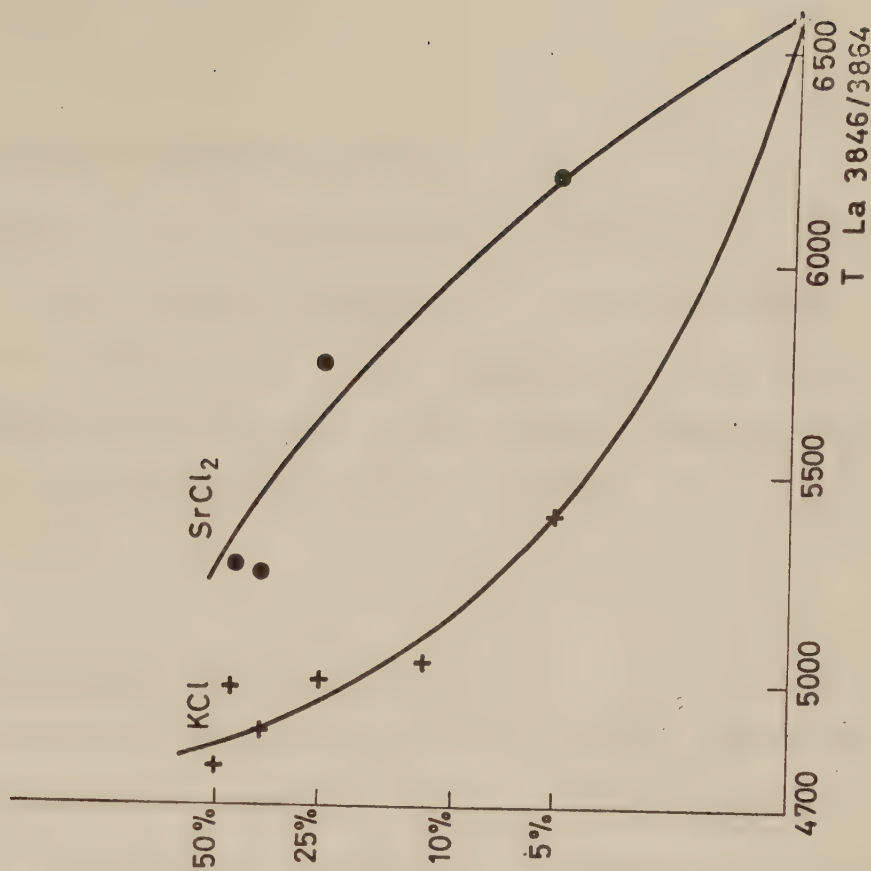


Figure VI.3 - Variations de $I_{\text{LaII } 3846 \text{ Å}/\text{LaII } 3864 \text{ Å}}$ en fonction de la concentration du tampon spectroscopique : KCl, SrCl_2



VI.1.1. TZn en fonction du temps d'arçage :

Nous avons vu que la température T La 3846/3864 est plus ou moins stable au cours du temps d'arçage, que T La 4364/4363 décroît avec le temps pour toutes les matrices utilisées (fig. V.2 et V.3). TZn 3076/3072 est assez stable pour les sels alcalins, mais par contre pour les sels alcalino-terreux elle décroît rapidement avec le temps (fig. VI.4 et VI.5).

VI.1.2. Intensité relative de Zn 3076/TZn :

L'intensité relative de La II 4364,6 Å décroît avec la température (T La 4364/4363) fig. V.4. Par contre, l'intensité relative de la raie ZnI 3075,9 Å croît avec la température (TZn 3076/3072) ce qui est présenté sur la fig. VI.6 où se trouvent rassemblées les moyennes des températures calculées dans les différents sels tampons spectroscopiques. Ceci est une preuve supplémentaire du comportement anormal du lanthane II.

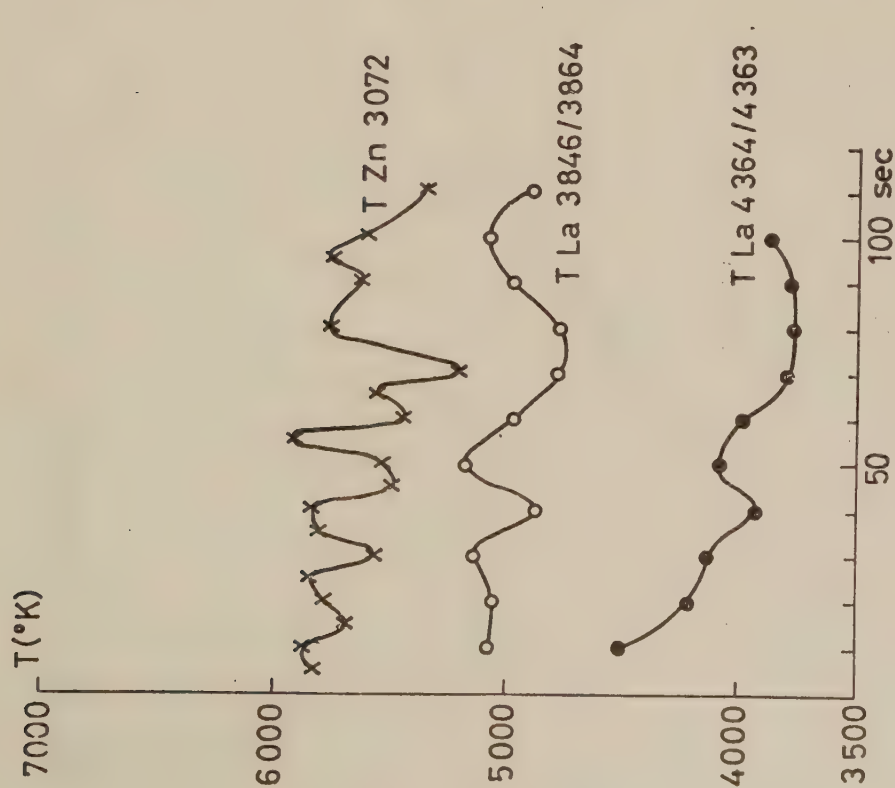


Figure VI.4 - Variations de T La II 3846 Å / La II 3864 Å, T La II 4364 Å / La II 4364 Å et T Zn 3076 Å / Zn 3072 Å en fonction du temps d'arcage pour KCl en tant que tampon spectroscopique (T ampères, CO_2)

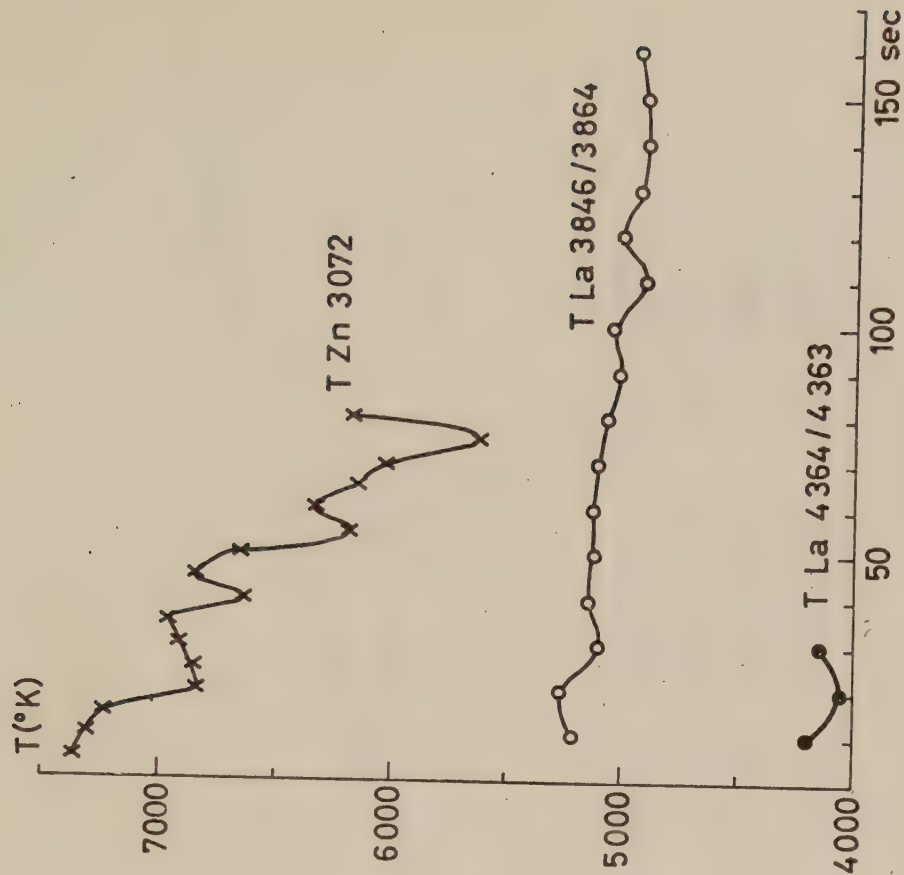
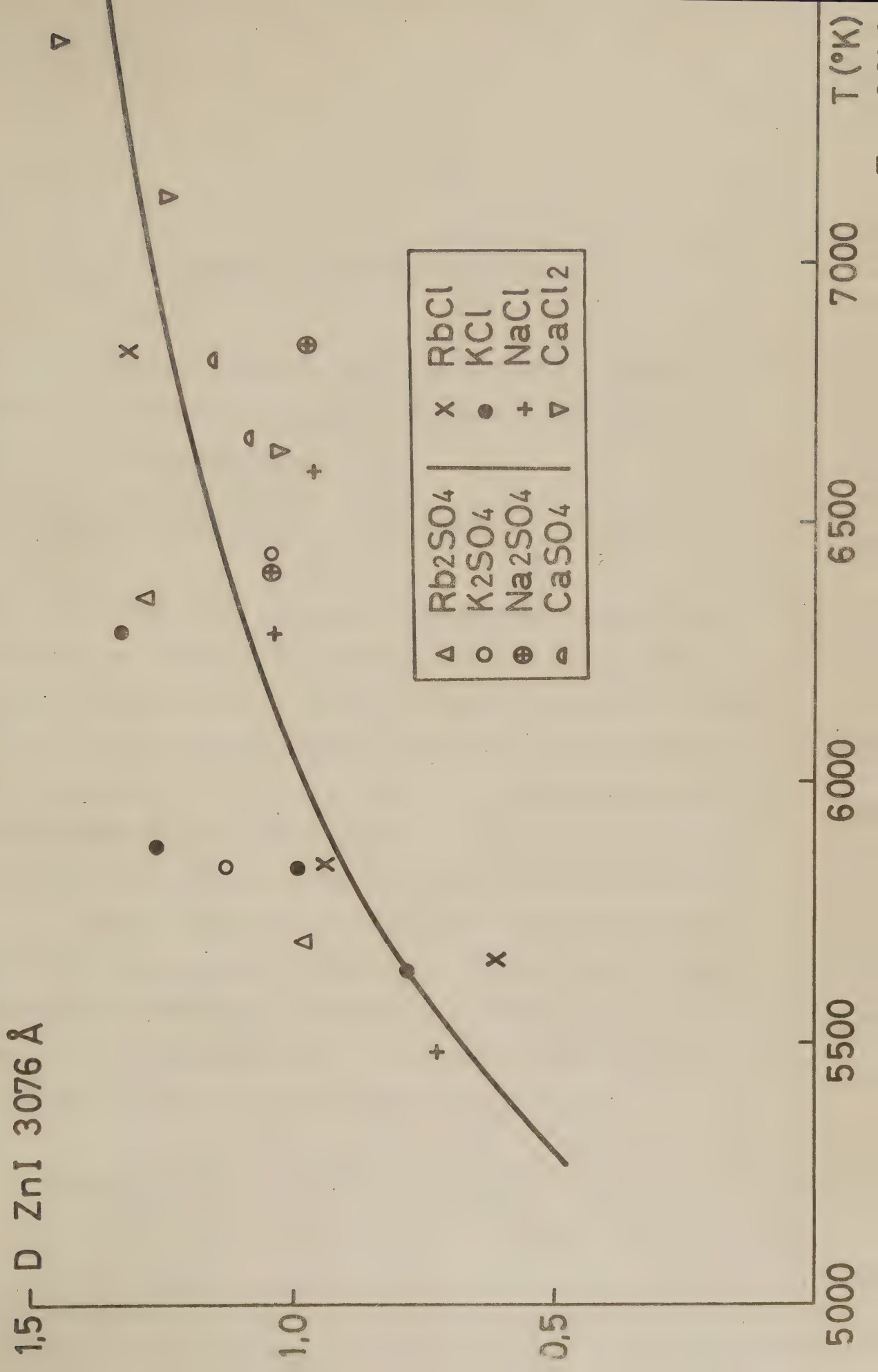


Figure VI.5 - Variation de T La II 3846 Å / La II 3864 Å, T La II 4364 Å / La II 4364 Å et T Zn 3076 Å / Zn 3072 Å en fonction du temps d'arcage pour $CaCl_2$ en tant que tampon spectroscopique (T ampères, CO_2)

Figure VI.6 - Intensité de la raie atomique Zn 3076 Å en fonction de T Zn 3076 Å/Zn 3072 Å.
Valeurs moyennes pour différents tampons spectroscopiques (7 ampères, CO₂).



C H A P I T R E V I I

M E S U R E D E L A P R E S S I O N D ' E L E C T R O N S

La pression d'électrons peut être mesurée si on connaît la température du plasma et le rapport d'intensité relative de deux raies (I^+ / I) convenablement choisies (9,57).

$$\log p_e = -\log \frac{I^+}{I} + \log \frac{g_q^+ A_{qp}^+}{g_q A_{qp}} - \frac{5040}{T} (V_{ij} + V_q^+ - V_q) + \frac{5}{2} \log T - 6,18 \quad \text{VII.1.}$$

Cette formule peut donner deux sources d'erreurs possibles dans les valeurs de p_e . La première source d'erreur vient des valeurs incertaines du rapport de probabilités de transitions des raies utilisées ; la seconde, des erreurs possibles de mesures de température. Malheureusement, on ne peut pas donner ni l'ordre de grandeur, ni le signe de ces erreurs. En plus, les températures utilisées sont déjà calculées au moyen de valeurs des probabilités de transitions qui ne sont peut-être pas correctes.

L'erreur faite sur la pression d'électrons est proportionnelle à l'erreur du rapport gA^+ / gA et à celle de la température. Par exemple, une inexactitude de facteur 2 du rapport gA^+ / gA produit une déviation systématique de la vraie valeur de p_e d'un facteur 2. L'erreur de $\log p_e$ causée par une erreur dI de la température peut être calculée par :

$$d \log p_e = \left[0,434 \cdot \frac{5}{2} + \frac{5040}{T} (V_{ij} + V_q^+ - V_q) \right] \frac{dT}{T} \quad \text{VII.2.}$$

Ainsi, si on utilise le rapport $\text{Mg II } 2796 / \text{Mg I } 2780$ une erreur de 100 °K à 5.500 °K donne une déviation de 0,10 de $\log p_e$ (équivalent à 1,26 p_e).

Nous allons exposer ici nos résultats de calculs obtenus pour la pression d'électrons en utilisant les températures obtenues avec le lanthane et le zinc comme espèces thermométriques simultanément.

VII.1. MESURE DE p_e AVEC LE MAGNESIUM COMME ESPECE MANOMETRIQUE :

Le couple de raies qui convient le plus est $\text{Mg II } 2796 \text{ \AA}$ et $\text{Mg I } 2780 \text{ \AA}$, deux raies du magnésium très proches en longueur d'ondes l'une de l'autre et avec des potentiels d'ionisation très différents (Tableau VII.2).

TABLEAU VII.2.

Caractéristiques des raies du magnésium employées pour mesures de p_e :

λ (Å)	$(\sum)g_{\text{rel}}$	V_0 (eV)
Mg II 2795,5	10,4	4,41
Mg I 2779,8	33,1	7,14

$$V_{ij}(\text{Mg}) = 7,645 \text{ eV.}$$

L'équation VII.1 appliquée pour ce couple de raies devient :

$$\log p_e = -\log \frac{\text{Mg II } 2796}{\text{Mg I } 2780} - 4,91 \frac{5040}{T} + \frac{5}{2} \log T - 6,68 \quad \text{VII.3.}$$

Les résultats obtenus pour différents tampons spectroscopiques utilisés avec des concentrations de sels variables sont données dans le Tableau VII.1.

TABLEAU VII.1

Valeurs obtenues pour I Zn 3076/Zn 3072 et pe (Mg II 2796/Mg I 2780) pour différents tampons spectroscopiques utilisés à des concentrations variables.

Tampon spectroscopique		I Zn 3072	pe
Graphite : 94,5%		7.285	1.017×10^{-2}
1 mg KCl	2,5% + C : 92,0%	7.290	1.257×10^{-2}
5 mg KCl	12,5% + C : 82,0%	6.538	3.282×10^{-3}
10 mg KCl	25,0% + C : 69,5%	6.209	2.000×10^{-3}
20 mg KCl	50,0% + C : 44,5%	5.561	1.560×10^{-3}
1 mg K_2SO_4	2,5% + C : 92,0%	7.078	7.691×10^{-3}
5 mg K_2SO_4	12,5% + C : 82,0%	6.629	2.944×10^{-3}
10 mg K_2SO_4	25,0% + C : 69,5%	5.935	1.076×10^{-3}
20 mg K_2SO_4	50,0% + C : 44,5%	5.381	3.457×10^{-4}
1 mg RbCl	2,5% + C : 92,0%	7.342	1.469×10^{-2}
5 mg RbCl	12,5% + C : 82,0%	6.366	4.688×10^{-3}
10 mg RbCl	25,0% + C : 69,5%	5.963	7.656×10^{-4}
20 mg RbCl	50,0% + C : 44,5%	5.311	6.501×10^{-4}
1 mg Rb_2SO_4	2,5% + C : 92,0%	7.428	
5 mg Rb_2SO_4	12,5% + C : 82,0%	6.395	1.914×10^{-3}
10 mg Rb_2SO_4	25,0% + C : 69,5%	6.373	1.787×10^{-3}
20 mg Rb_2SO_4	50,0% + C : 44,5%	5.496	7.345×10^{-4}
1 mg NaCl	2,5% + C : 92,0%	7.192	1.072×10^{-2}
5 mg NaCl	12,5% + C : 82,0%	6.433	3.184×10^{-3}
10 mg NaCl	25,0% + C : 69,5%	5.875	1.109×10^{-3}
20 mg NaCl	50,0% + C : 44,5%	5.522	9.616×10^{-4}
1 mg Na_2SO_4	2,5% + C : 92,0%	7.510	9.508×10^{-3}
5 mg Na_2SO_4	12,5% + C : 82,0%	7.293	1.142×10^{-2}
10 mg Na_2SO_4	25,0% + C : 69,5%	6.711	6.457×10^{-3}
20 mg Na_2SO_4	50,0% + C : 44,5%	5.903	1.194×10^{-3}

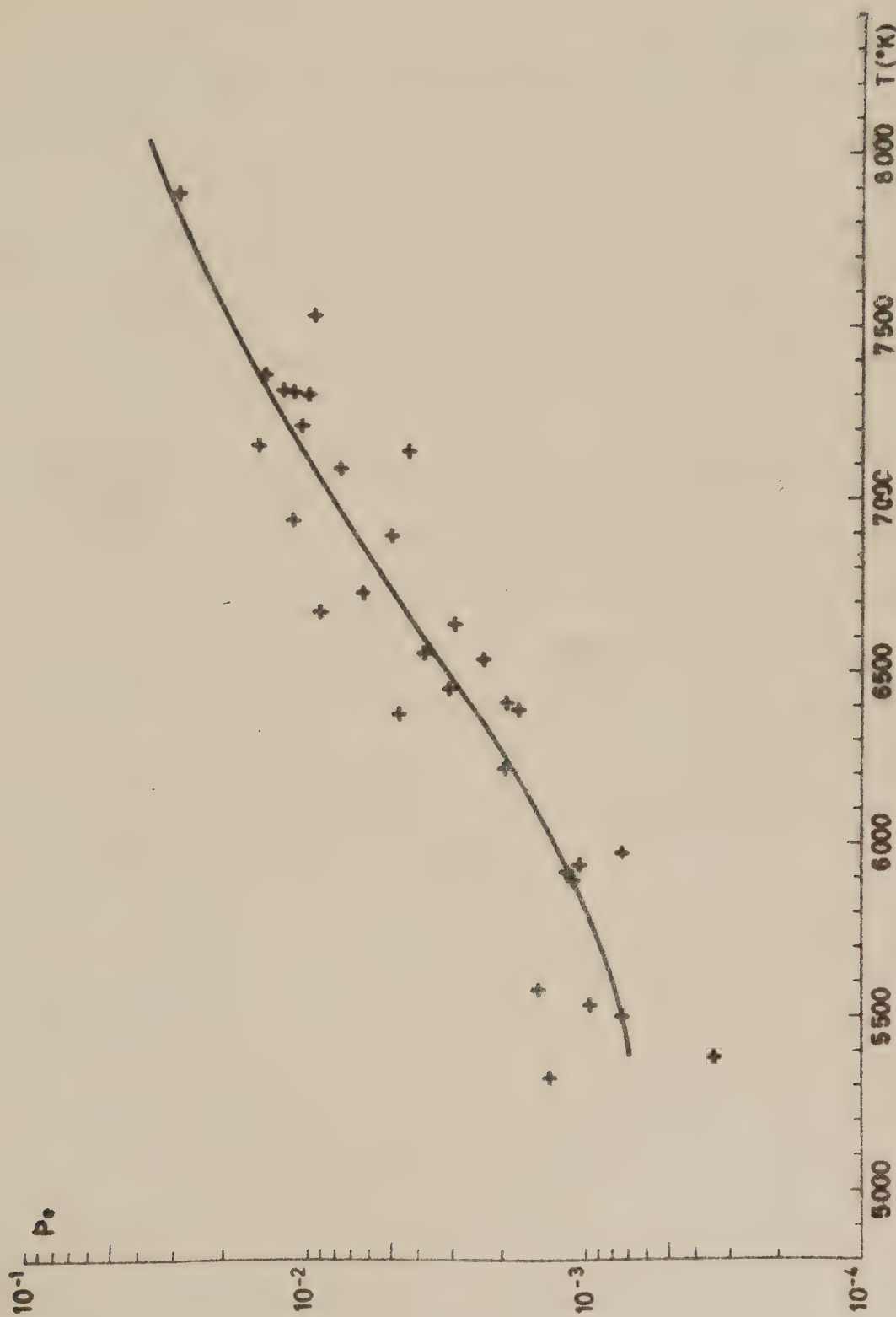


Figure VII.1 - Variation de la pression d'électron (calculée avec Mg comme

espèce manométrique) avec la température T Zn 3076 $^{\circ}\text{A}/\text{Zn}$ 3072 /

Valeurs moyennes pour différents tampons spectroscopiques

(7 ampères, CO_2)

Chaque échantillon contient 5% de l'oxyde de zinc et 0,5 % de sulfate de magnésium. Ces expériences sont faites sans addition de lanthane.

On voit, (fig. VII.1) que les valeurs de p_e entre 10^{-3} et 10^{-2} atm. correspondent au domaine de températures de 5.500 à 7.500 °K (calculées avec le zinc). D'après BOUMANS, pour un plasma d'arc au carbone dans le domaine de températures entre 4.000 et 7.000°K p_e est compris entre 10^{-4} et 10^{-3} atm. dans l'air).

VII.2. PENTE DE LA COURBE p_e/TZn AVEC LES TAMPONS SPECTROSCOPIQUES :

Sur les fig. VII.2 et VII.3 sont présentées les courbes de valeurs de p_e en fonction de TZn obtenues au cours du temps d'arçage (points $p_e(La)$, croix $p_e(Mg)$). On voit que les pentes des courbes des sulfates alcalins sont plus accentuées que les pentes des courbes correspondant aux chlorures alcalins. Les valeurs du rapport des pentes des courbes dans le sulfate et le chlorure calculés pour différents cations sont groupées dans le Tableau VII.3. :

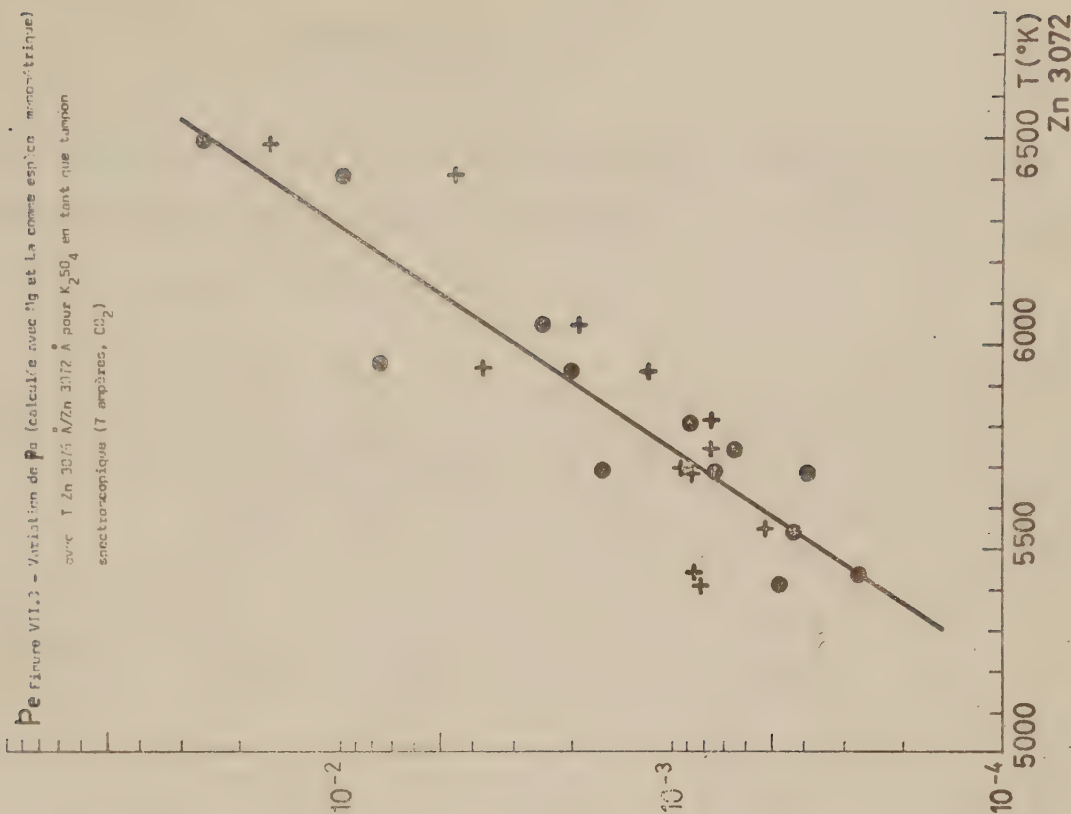
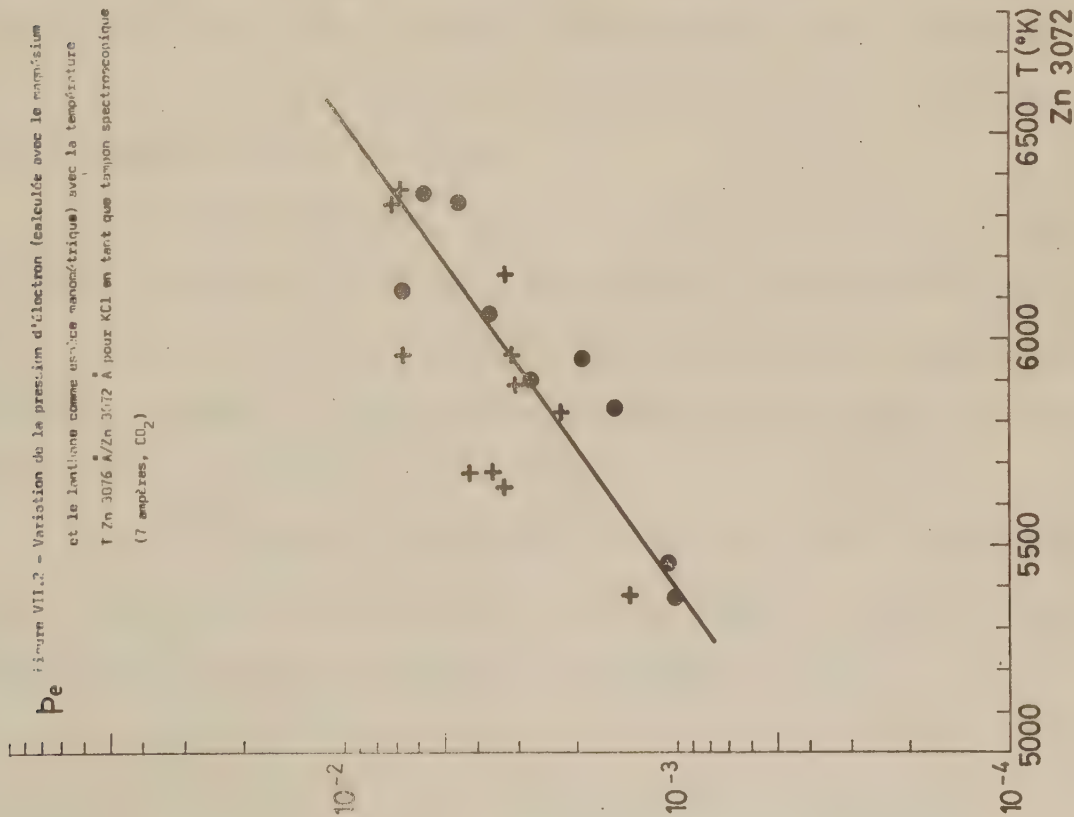


TABLEAU VII.3.

Valeurs des rapports des pentes $p_e/TZn(SO_4)$ sur pente $p_e/TZn(Cl)$ en fonction du potentiel d'ionisation des éléments utilisés. Différentes expériences faites à 7 ampères, CO_2 :

ELEMENT	Rb	K	Na	Sr	Ca	Pd	Cd
Pot. ion. (eV)	4,176	4,348	5,138	5,693	6,112	7,415	8,991
pente $p_e/TZn(SO_4)$	3,2	1,8	1,197	1,147	1,000	0,667	0,987
pente $p_e/TZn(Cl)$	2,42	1,575	1,317	---	0,846	---	---
	1,875	1,676	1,239	---	1,000	---	---

Ce rapport (fig. VII.4) est lié au potentiel d'ionisation des cations : il décroît avec le potentiel d'ionisation. Pour les sels alcalins il décroît très rapidement pour devenir plus ou moins stable pour les sels alcalino-terreux et autres.

Le rapport tend alors vers 1 , ce qui correspond à un comportement non différencié entre sulfates et chlorures. Les résultats montrent que seuls ces sels de cations alcalins sont susceptibles de conduire à des différences marquées dans les caractéristiques du plasma selon la nature de l'anion.

La variation de p_e en fonction de TZn étant moins marquée dans le cas du chlorure, on peut considérer que les chlorures alcalins se comportent comme tampon pour la pression d'électrons.

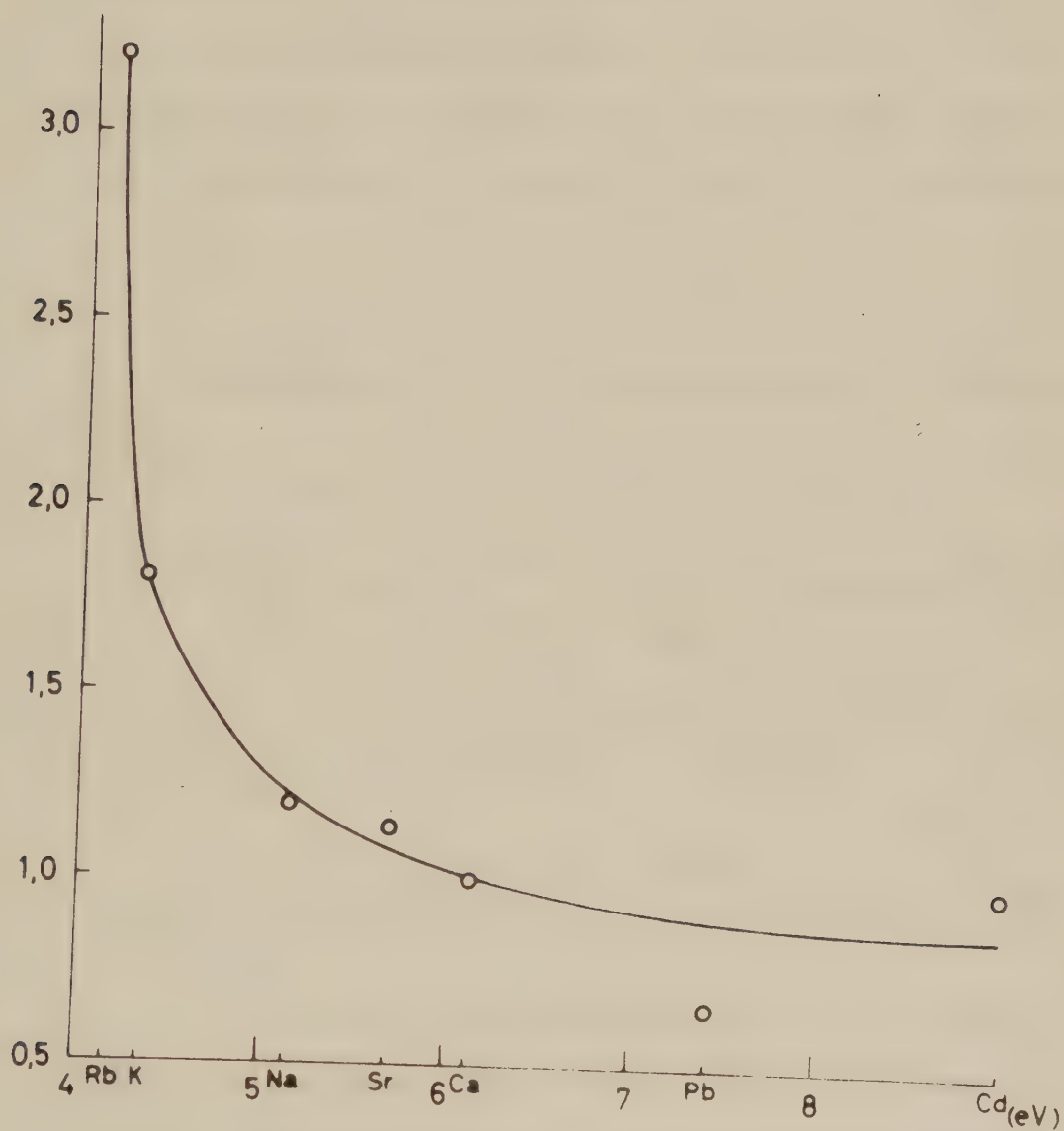


Figure VII.4 - Rapport des pentes des courbes $P_e/T \text{ Zn}$: sulfate/chlorure en fonction du potentiel d'ionisation de l'élément du tampon spectroscopique (7 ampères, CO_2)

VII.3. MESURE DE LA PRESSION D'ELECTRON AVEC LE LANTHANE COMME ESPECE MANOMETRIQUE

Le lanthane peut également servir comme espèce manométrique pour calculer la pression d'électron. En fait, les valeurs obtenues en utilisant le couple de raies La II 3376,33 Å et La I 3342,22 Å (Tableau VII.4) et la température T_{Zn} sont en parfait accord avec les valeurs précédentes. Les fig. VII.2, VII.3 et VII.5 montrent cet accord.

TABLEAU VII.4.

Caractéristiques des raies de lanthane employées pour mesures de p_e :

λ (Å)	NIVEAU SUPERIEUR			NIVEAU INFERIEUR			V(eV) gA	
	Niveau	Configuration	Energie (cm ⁻¹)	Niveau	Configuration	Energie (cm ⁻¹)		
II 3.376,33 Å	x'F ₃ ^o	5d(2D)6p	32.201	a ³ D ₂	5d(2D)6s	2.592	4,00	0,37
I 3.342,22 Å	s ² F _{7/2} ^o	5d ² (a'G)6p	30.965	a ² D5/2	5d6s ²	1.053	3,839	2,6

$$\log p_e = -\log \frac{\text{La II } 3376,33}{\text{La I } 3342,22} - \frac{29106}{T} + 2,5 \log T - 7,027$$

VII.4

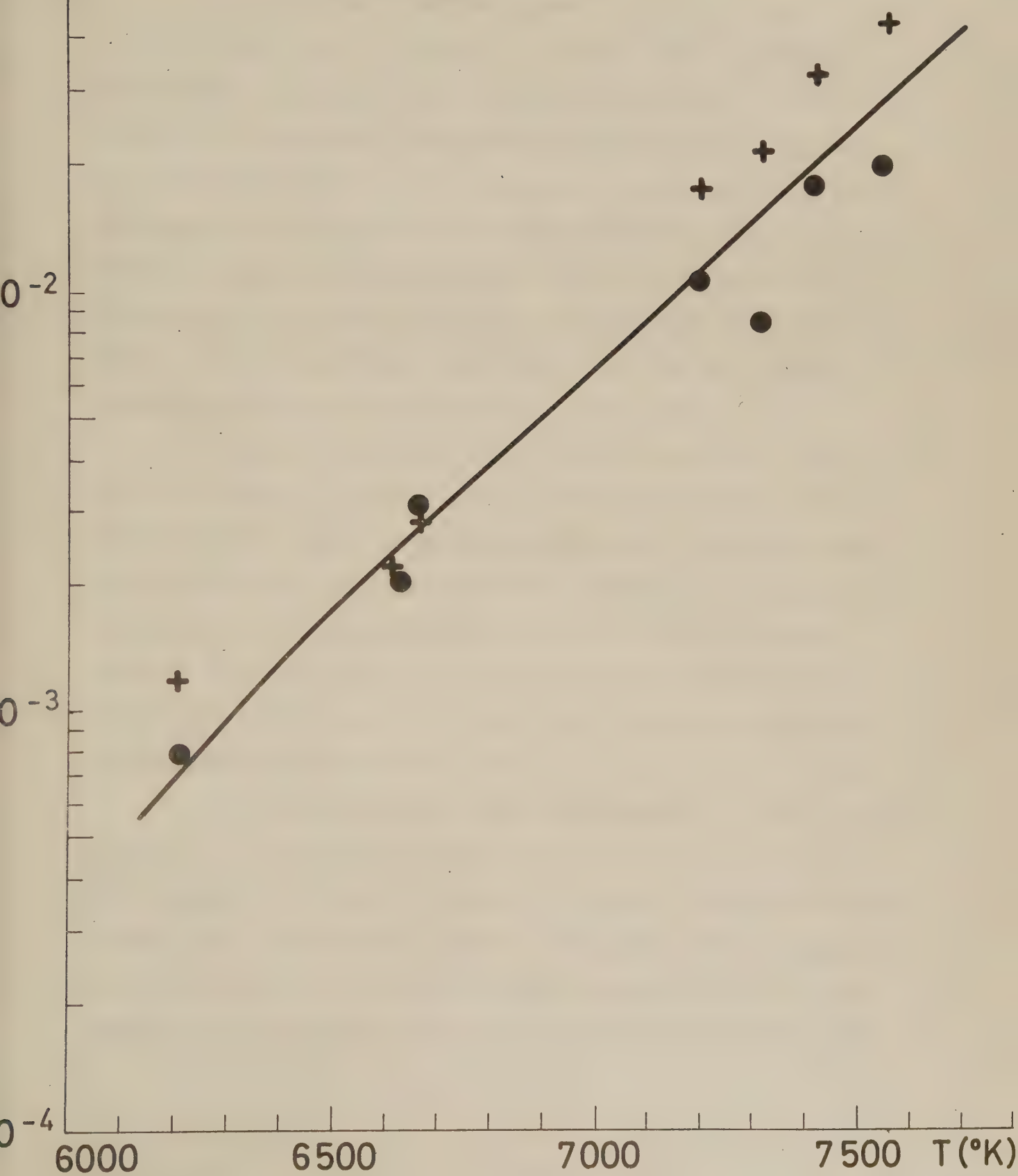
L'excellent accord obtenu entre le lanthane et le magnésium paraît correspondre au fait que les niveaux d'énergie supérieurs des raies du lanthane employées ne correspondent pas aux énergies d'excitation de la molécule LaO et que par conséquent les perturbations et dépeuplement par collisions inélastiques avec transfert d'énergie sont improbables.

p_e

Figure VII.5 - Variation de p_e (calculée avec Mg et La comme espèces manométriques

avec $T \text{ Zn } 3076 \text{ Å} / \text{Zn } 3072 \text{ Å}$ pour CaCl_2 en tant que tampon

spectroscopique (7 ampères, CO_2)



Zn 3072

Par contre, si on calcule p_e avec le couple de raies La II 3.376/La I 3.342 en utilisant à la place de T_{Zn} la température calculée avec un couple de raies de lanthane, par exemple T_{La} (3846/3864) on va obtenir pour les concentrations importantes de sels alcalins des valeurs nettement trop élevées de p_e . Ceci est très net pour les concentrations de sels alcalins compris entre 50 et 25 % (fig. VII.6 et VII.7). Pour les concentrations plus faibles, par exemple 5 et 12,5 % les valeurs de la pression d'électron en fonction de T_{La} (3846/3864) donnant une courbe semblable à celle obtenue avec les sels alcalino-terreux lorsque la concentration de ceux-ci est supérieure à 25 %.

Puisque la mesure de p_e (La) est probablement bonne du fait de l'accord avec le résultat d'après le magnésium, et que l'on sait que les températures d'après le lanthane sont entachées d'une erreur systématique surtout dans le domaine des basses températures, il n'est pas surprenant que la relation p_e /température soit fortement affectée. La courbe fig. VII.7 montre une rupture brusque de la nature de cette relation lorsque l'on passe du chlorure alcalins au chlorure alcalino-terreux, comme laissaient prévoir d'ailleurs les courbes VI.2 et VI.3.

La seconde partie de la courbe correspondant au chlorure alcalino-terreux et aux faibles concentrations de chlorure alcalin, a une pente très comparable à la pente de la courbe p_e /T_{Zn} pour le chlorure alcalino-terreux. C'est essentiellement une perturbation dans l'intensité des raies du lanthane qui servent à mesurer la température en présence de fortes concentrations du chlorure alcalin, que traduit nettement la fig. VII.7.

Rappelons que les raies du lanthane utilisées sont, contrairement à celles qui servent à mesurer la pression d'électrons, de nature à être perturbées par les collisions avec le monoxyde.

Figure VII.6 - Variation de la pression d'électron (calculée avec La comme espèce manométrique) en fonction de $T \text{ La II } 3846/\text{La II } 3864$ pour KCl et CaCl_2 comme tampons spectroscopiques (7 ampères, ^{238}U)

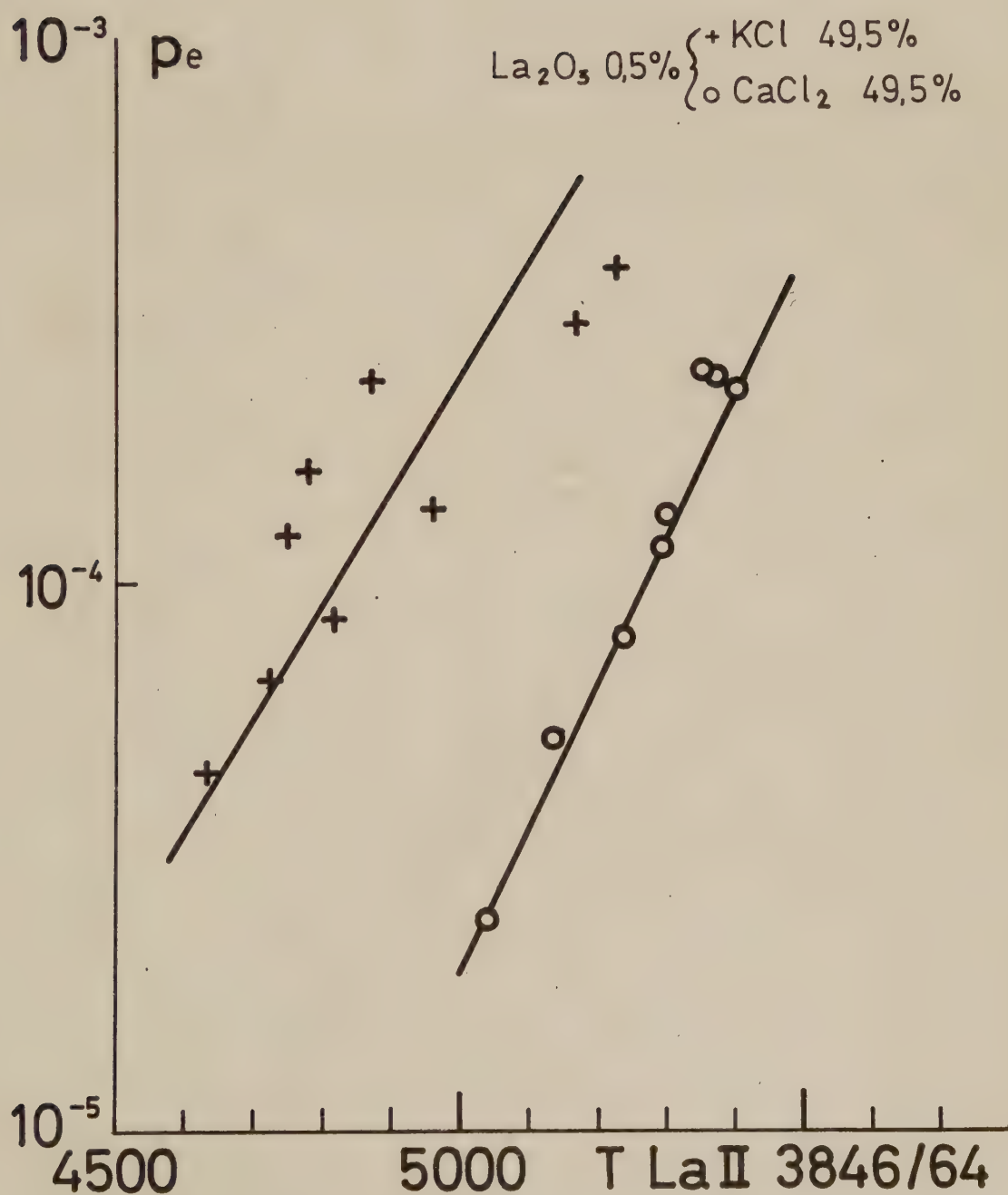
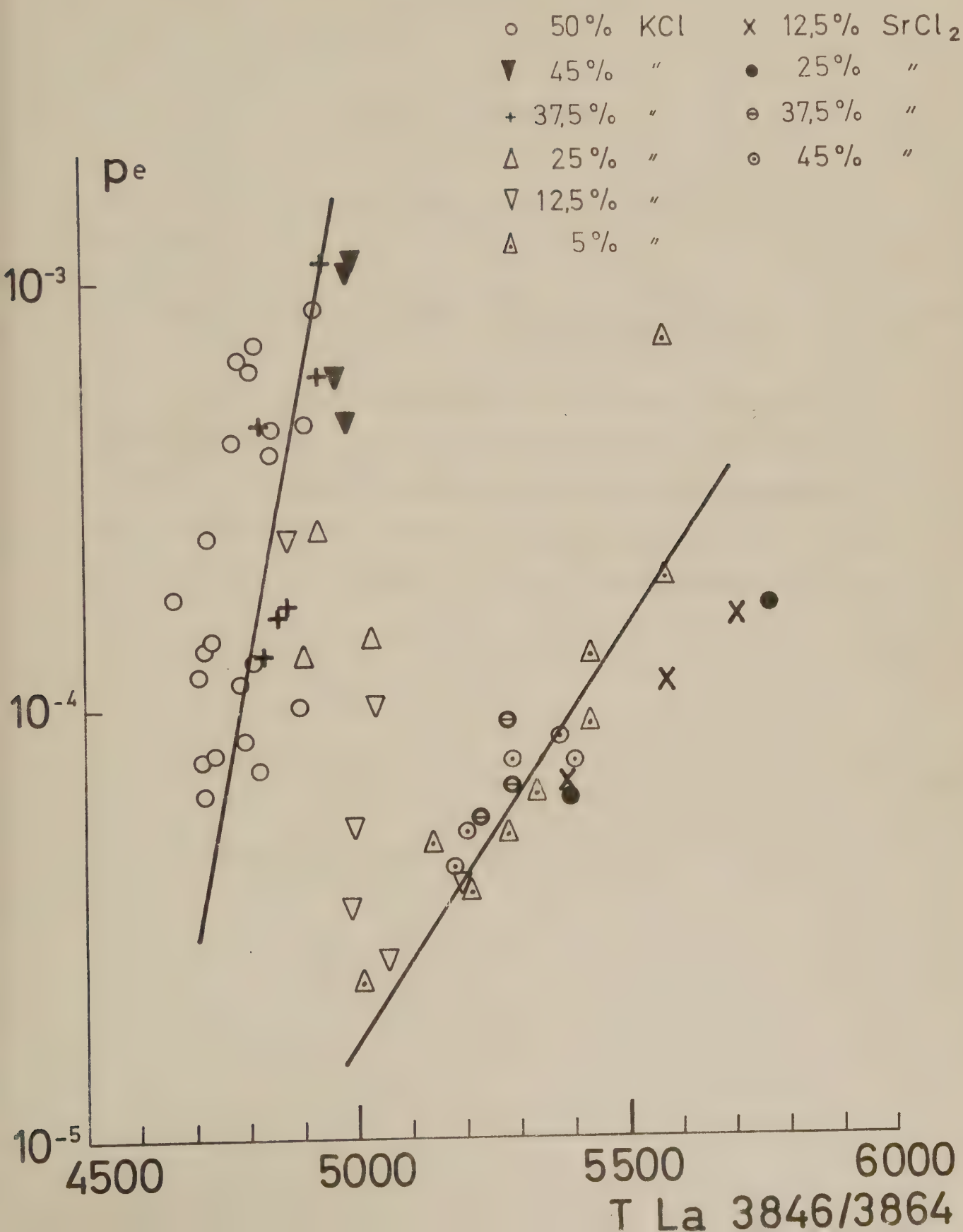


Figure VII.7 - Variation de la pression d'électron (calculée avec La comme espèce manométrique) en fonction de T La II 3846/La II 3864 pour KCl et SrCl₂ dans différentes concentrations (7 ampères ²CO₂)



CHAPITRE VIII

DEGRE DE DISSOCIATION

T_{Zn} et p_e étant connus, on calcule le degré d'ionisation du lanthane :

$$\log \frac{\alpha_j}{1-\alpha_j} = -\log p_e + \frac{5}{2} \log T - \frac{5040}{T} V_{ij} + \log \frac{Z_{ij}}{Z_{aj}} - 6,18 \quad \text{VIII.1.}$$

Dans notre cas V_{ij} présente le potentiel d'ionisation du lanthane = 5,614 eV, Z_{ij} et Z_{aj} sont les fonctions de partition de La II et La I calculées à la température T . On a vu précédemment que dans le plasma d'un arc au lanthane, existent trois espèces : La II, La I et La O. Le nombre total des particules lanthane est alors :

$$n_i (\text{La II}) + n_a (\text{La I}) + n_m (\text{La O}) = n \quad \text{VIII.2.}$$

Si on divise par n_a , on a :

$$\frac{n_i}{n_a} + 1 + \frac{n_m}{n_a} = \frac{n}{n_a} \quad ; \quad \frac{n_i}{n_a} = \frac{\alpha_j}{1-\alpha_j} \quad \text{VIII.3.}$$

D'après l'équilibre $\text{La O} \rightleftharpoons \text{La I} + \text{O}$

$$\frac{n_m}{n_a} = \frac{n_o}{k_n} \quad \text{VIII.4.}$$

K_n - constante d'équilibre = $5 \cdot 10^{24} \cdot 10^{-(5040/T) V_d}$

V_d - énergie de dissociation de LaO = 8,2 eV.

n_g - est pris dans les tables pour arc au graphite ; il est de l'ordre de 10^{17} cm^3 .

La résolution de ces équations permet de calculer n/n_g et par conséquent les autres quantités. Les résultats sont reproduits fig. VIII.1.

Pour couvrir un intervalle de température suffisant les points de cette courbe ont été obtenues par l'usage des tampons spectroscopiques KCl , $NaCl$, $RbCl$, $CaCl_2$, CaF_2 et ZnO . Chaque double point (correspondants l'un à $La II$, l'autre à $La I$) est placé d'après les valeurs simultanées de T_{Zn} et p_g (Mg) pour l'expérience considérée, le résultat étant porté en fonction de T_{Zn} . Le point correspondant à $La O$ n'est pas porté sur la figure de façon à simplifier la présentation, et aussi parce-que la concentration relative de LaO par rapport aux autres espèces ne peut être contrôlée simplement par l'expérience. Les courbes tracées à travers les points expérimentaux représentent une approximation polynomiale (polynômes de LEGENDRE) de la fonction $n = f(T_{Zn})$ adaptée à ces points expérimentaux. Ces courbes ont été tracées en employant un programme de calcul sur la calculatrice PALLAS SETI de BELLEVUE. On voit que la dispersion des points par rapport à la courbe est tout-à-fait raisonnable. Cette courbe montre que la participation de LaO à l'équilibre ne peut être négligée qu'au delà de 6.000°K. Les tampons tels que $CaCl_2$ et ZnO correspondent à cette partie de la courbe qui est au-delà de 6.000°K (voir fig. VII.5). Par conséquent,

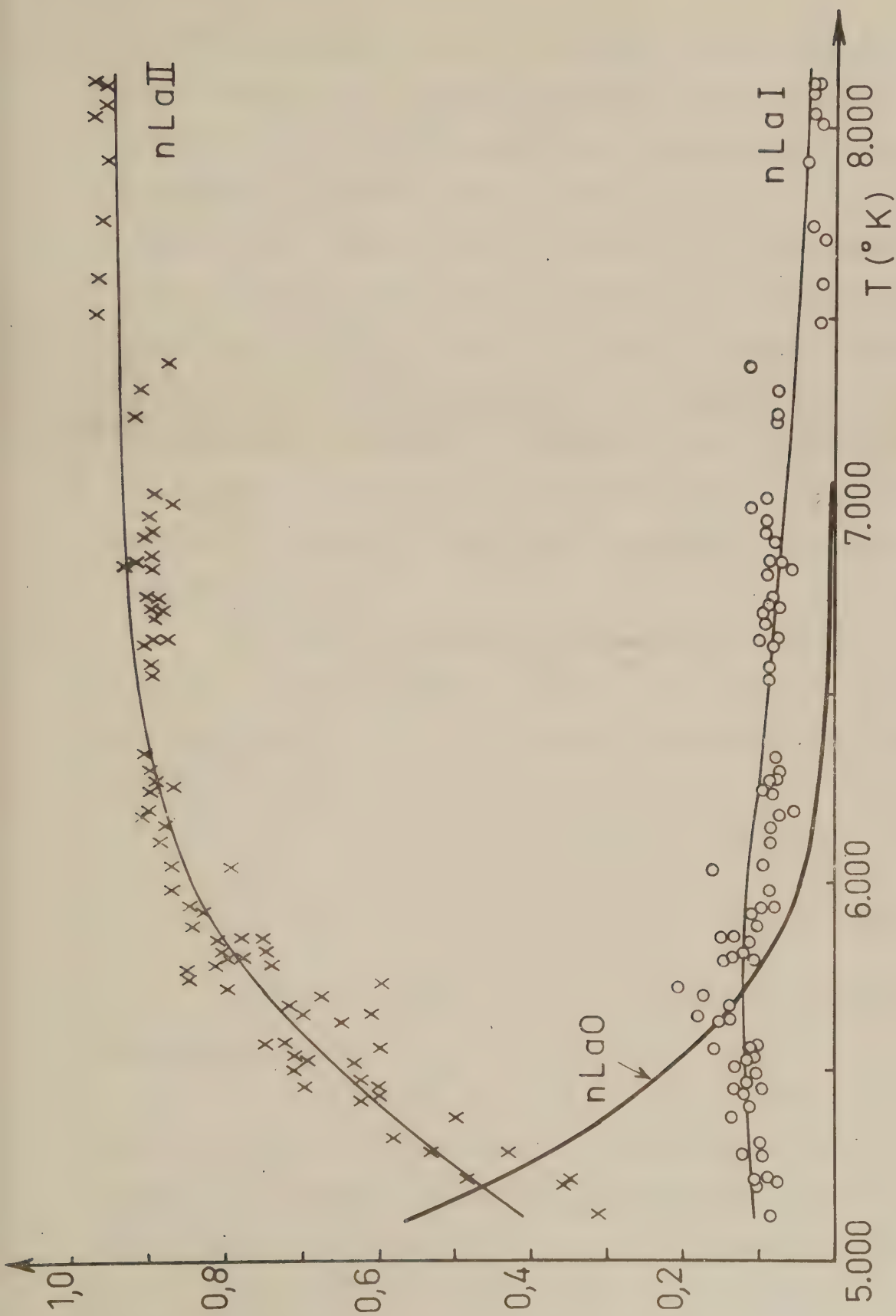


Figure VIII.1 - Degré d'ionisation du lanthane en fonction de T Zn 3076Å/Zn 3072 Å

obtenus au moyen de différents tampons spectroscopiques

(7 ampères, CO_2)

les différences déjà notées entre chlorures alcalins et alcalino-terreux peuvent être attribuées à la présence et à l'absence de la molécule LaO. Le rôle de la molécule dans l'équilibre ternaire est mis en évidence par le léger maximum que doit, dans ce cas, présenter la courbe de n La I, puisque LaO est l'espèce stable à basse température et La II l'espèce stable à haute température. Ce maximum se trouve toujours entre 5.700 et 5.800°K (T Zn). On doit noter que les courbes fig. VIII.1, étant tracées d'après les points expérimentaux intègrent la variation de p_g avec T Zn. Le tracé de ces courbes théoriques à partir d'un p_g arbitraire (ou d'une loi de variation de p_g) est naturellement possible en fonction de la température, simplement d'après les données thermodynamiques.

Les fig. VIII.2 et VIII.3 représentent des expériences effectuées pour des tampons spectroscopiques halogénures et sulfates en mesurant simultanément T Zn, p_g et le rapport d'intensité de deux raies du lanthane :

$$\text{La II} : \lambda = 3376,33 \text{ \AA} ; a^3D_2 (2592 \text{ cm}^{-1}) - x^1F_3^o (32201 \text{ cm}^{-1} = V_A)$$

$$\text{La I} : \lambda = 3342,22 \text{ \AA} ; a^2D_{5/2} (1053 \text{ cm}^{-1}) - s^2F_{7/2}^o (30965 \text{ cm}^{-1} = V_B)$$

Le calcul du degré d'ionisation peut être fait de deux façons indépendantes :

1. par la méthode illustrée fig. VIII.1. L'emploi de cette méthode conduit au tracé des courbes en trait plein des figures VIII.2 et VIII.3. Les courbes représentent l'approximation polynomiale des points expérimentaux. Nous considérons qu'elles représentent la valeur

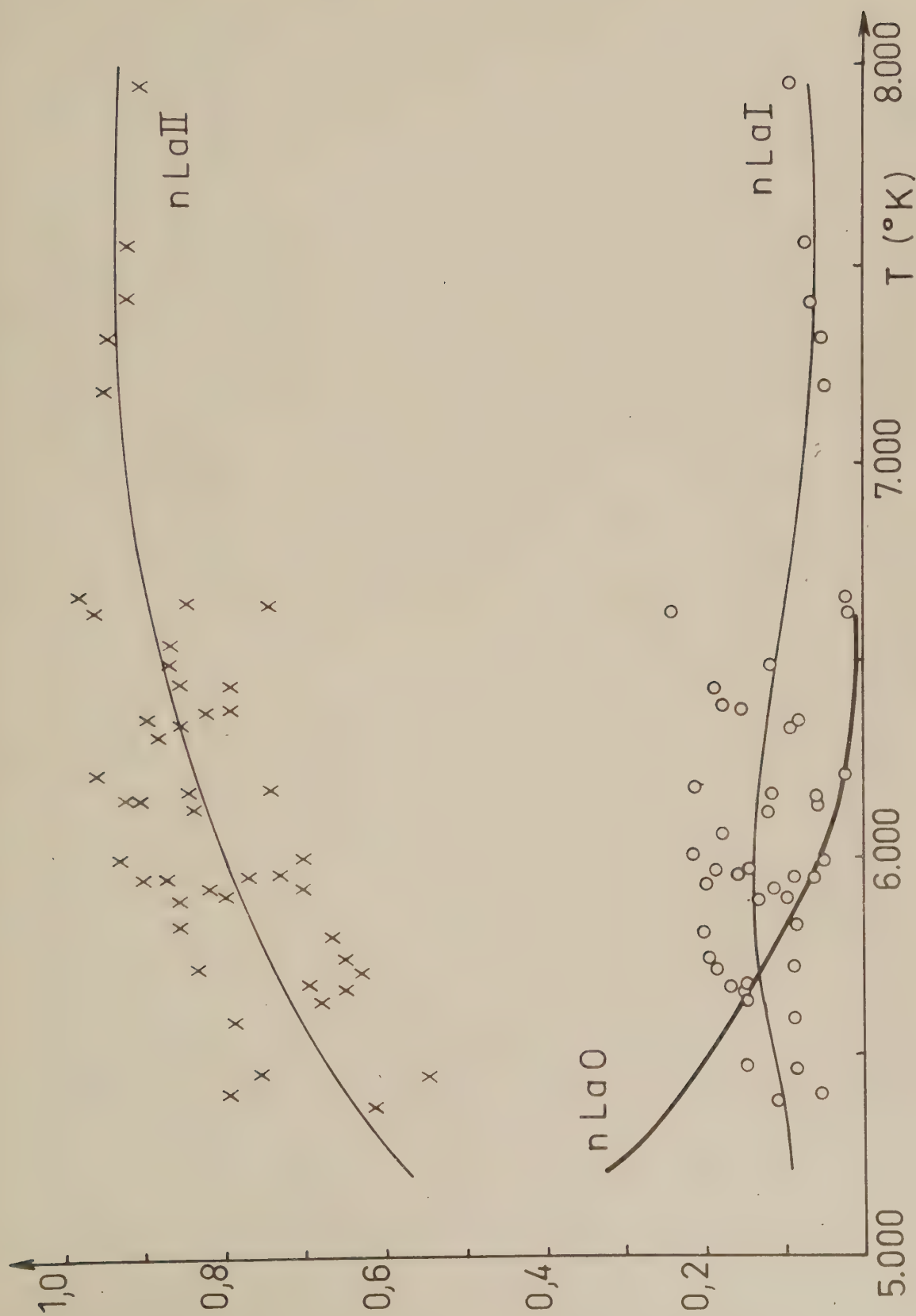


Figure VIII.2 - Degré d'ionisation calculé à partir de T_{Zn} et p_e expérimentaux
 (trait plein) et degré d'ionisation expérimental (points)
 pour des tampons spectroscopiques haloénures

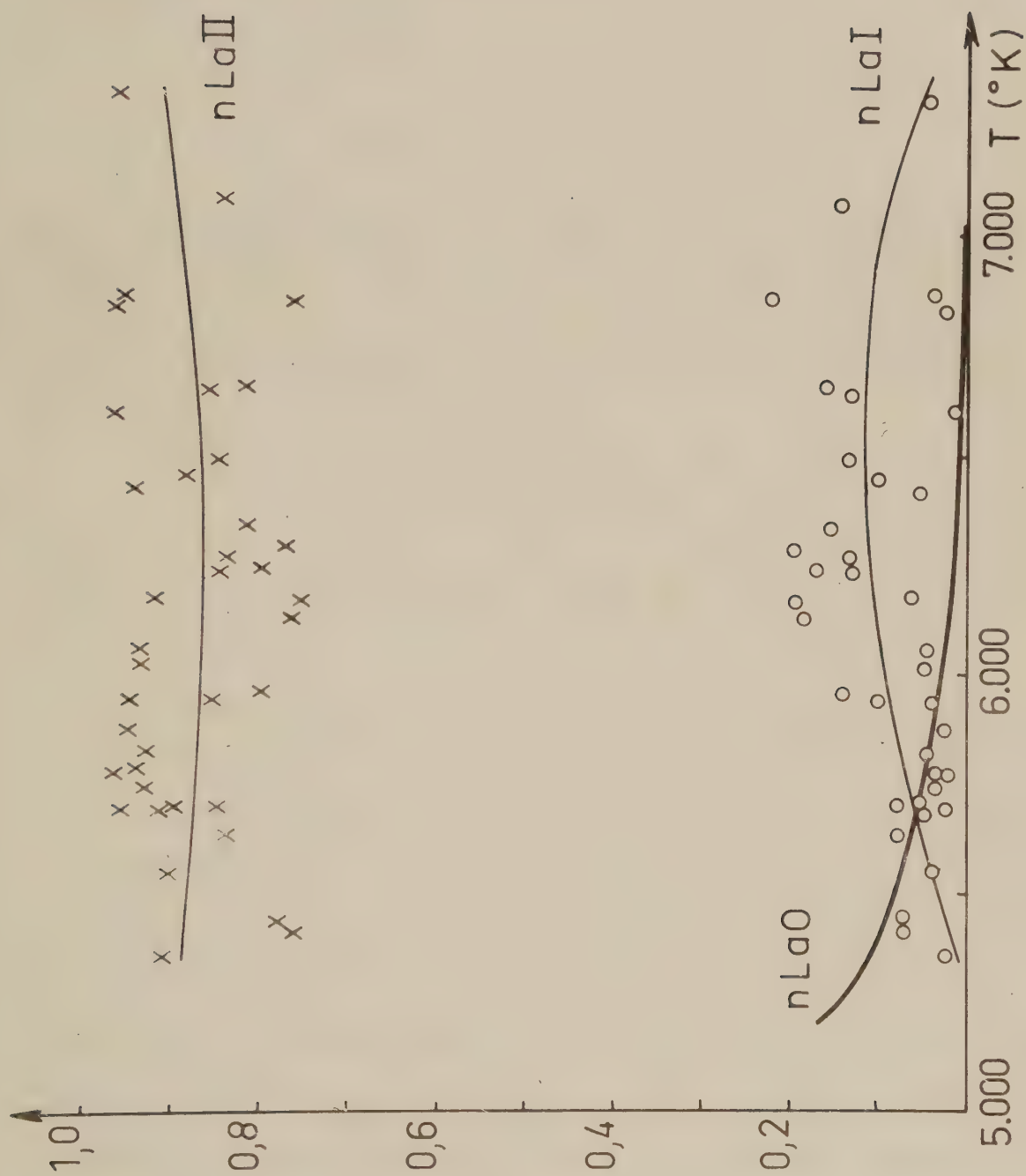


Figure VIII.3 - Degré d'ionisation calculé à partir de T Zn et pe expérimentaux
(trait plein) et degré d'ionisation expérimental (points)
pour des tampons spectroscopiques sulfates

théorique de n La II et n La I, en fonction des conditions expérimentales (d'après les sondes thermodynamiques Zn et Mg) ;

2. à partir du rapport d'intensité expérimental des deux raies La II, La I en employant la formule :

$$\log \frac{\alpha_j}{1-\alpha_j} = \log \frac{I_{LaII}}{I_{LaI}} - \log \frac{(gA)_{LaII}}{(gA)_{LaI}} - \frac{5040}{T} (V_A - V_B) + \log \frac{Z_{LaII}}{Z_{LaI}} \quad \text{VIII.5.}$$

la température introduite dans cette formule étant celle obtenue par le rapport d'intensité des raies du zinc.

On obtient les points (croix pour La II, cercles pour La I) sur les courbes fig. VIII.2, VIII.3. On voit que les deux mesures indépendantes sont essentiellement en accord, et en particulier on retrouve bien le maximum de n La I pour les tampons halogénures. L'allure des courbes pour halogénures et sulfates doit être différente d'après les calculs de la première méthode, ce que confirme ce résultat expérimental d'après la seconde méthode. On remarque que cette différence d'allure est due essentiellement à la variation plus rapide de p_g avec T_{Zn} pour les tampons sulfates (fig. VII.3). Les courbes pour les halogénures (fig. VIII.2, VIII.1) sont très proches d'allure de celles que l'on obtient par le calcul a priori évoqué plus haut, d'après les données thermodynamiques de base, en fixant la valeur de p_g . Ceci confirme la faible variation de p_g avec T_{Zn} pour les halogénures (ceux-ci sont donc des tampons pour p_g).

Notons que le comportement de p_g en fonction de T_{Zn} pour les tampons sulfates se traduit par une diminution considérable du rôle de LaO qui, à température égale, a une concentration relative nettement

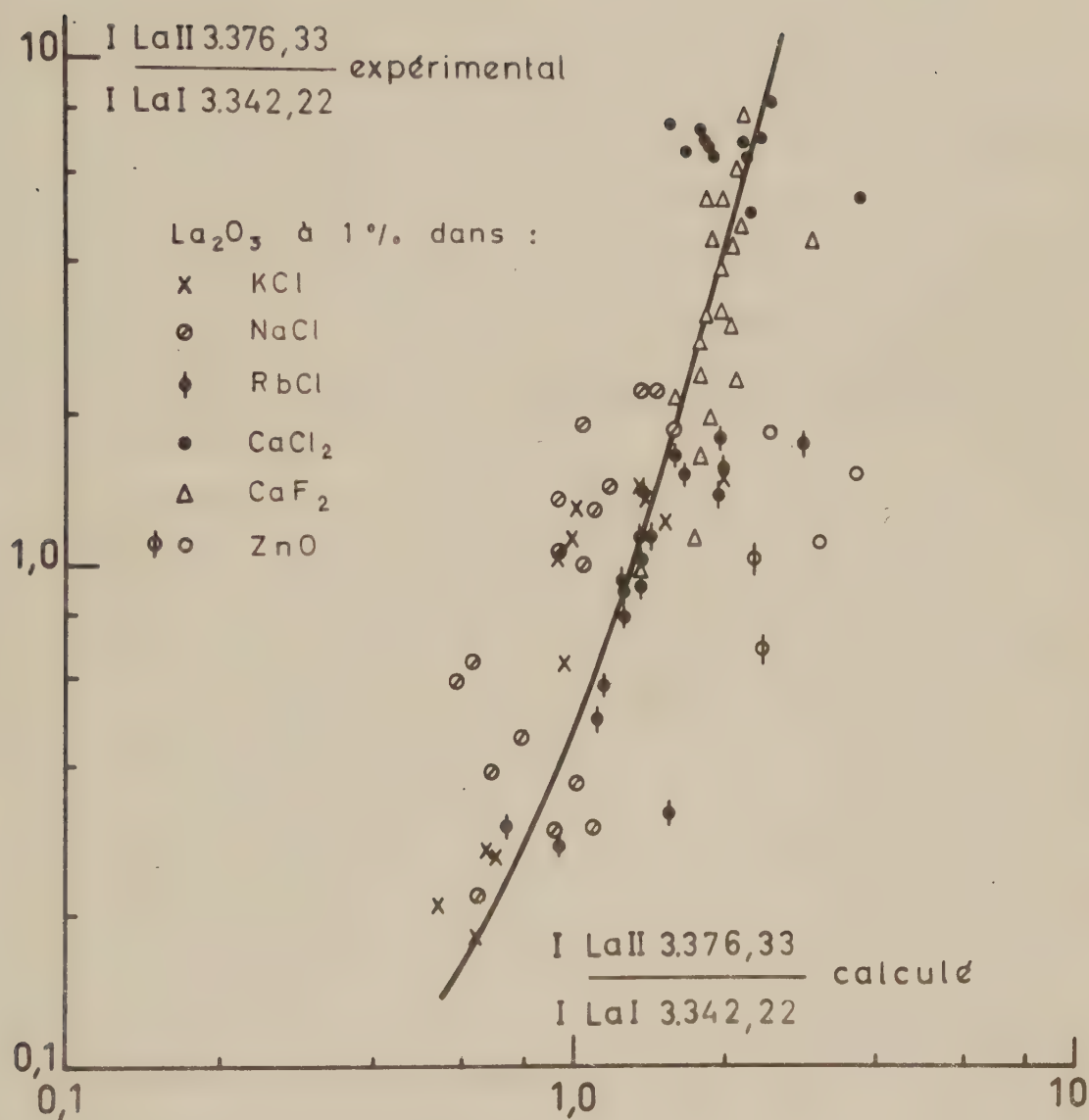


Figure VIII.4 - Rapport d'intensité $\frac{I \text{ LaII } 3376,33 \text{ \AA}}{I \text{ LaII } 3342,22 \text{ \AA}}$ expérimental en fonction de ce même rapport calculé

plus faible pour les tampons sulfates que pour les tampons chlorures. C'est donc la relation entre p_e et T_{Zn} qui paraît être la cause des différences profondes entre les sels du même cation alcalin.

La connaissance de T_{Zn} et de p_e permet de calculer le degré d'ionisation et par conséquent de remonter aux rapports d'intensité que doivent présenter les raies de La II et de La I. La fig. VIII.4 montre que ce calcul se compare favorablement au résultat expérimental (étant donné les nombreuses approximations faites et le nombre de paramètres et de "constantes" utilisés !).

L'ensemble des courbes fig. VIII.2 à VIII.4, montre que finalement on peut utiliser les équations de SAHA et de BOLTZMANN pour décrire l'équilibre entre La II et La I dans les arcs électriques au lanthane, par conséquent, on doit conclure qu'il existe un état d'équilibre thermodynamique local. Mais il est évident qu'il faut limiter l'existence de cet équilibre aux particules excitées, c'est-à-dire les atomes La II, La I dans les états excités à 32201 cm^{-1} et 30965 cm^{-1} respectivement. On notera que les mesures effectuées avec ce couple de raies sont entièrement en accord avec celles effectuées au moyen des couples de raies du magnésium et du zinc. Les états excités correspondants n'ont pas, comme nous l'avons déjà noté, de correspondance avec les états excités de LaO. Les particules porteuses de ces états ne risquent donc pas de provoquer des transferts d'énergie au cours des collisions.

Le caractère aberrant des températures mesurées d'après les raies du lanthane II est encore illustré par la fig. VIII.5 qui montre

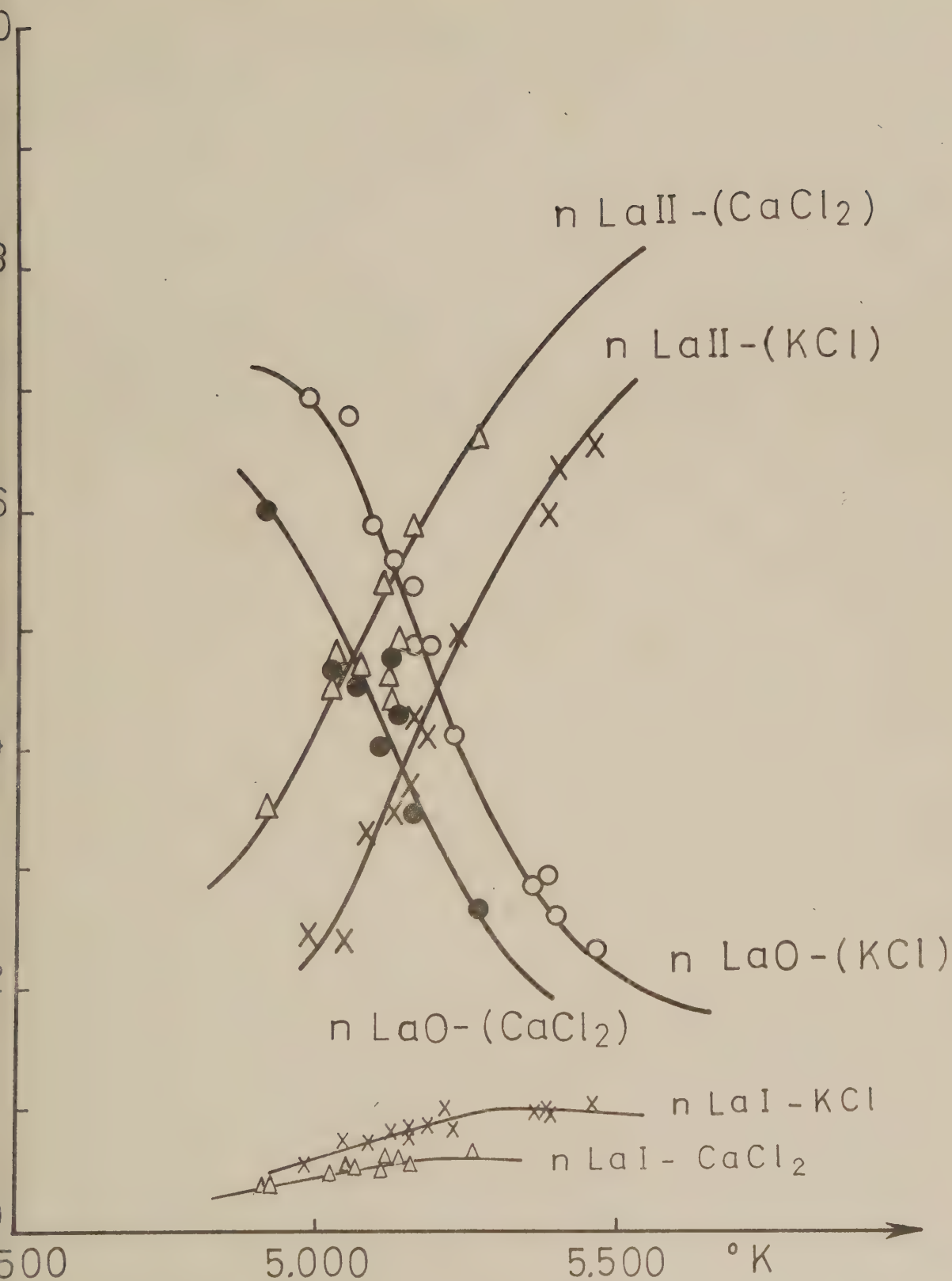


Figure VIII.5 - Degré d'ionisation du lanthane calculé à partir de T_{La} et p_{La}

l'allure des courbes représentant les quantités relatives des trois espèces si l'on calcule le degré d'ionisation au moyen de $p_e(\text{La})$ (qui d'ailleurs est très voisin de $p_e(\text{Mg})$ et d'une température lanthane en l'occurrence $T_{\text{La II } 3846}/T_{\text{La II } 3864}$. On voit que pour une même température le degré de dissociation est différent dans CaCl_2 et KCl , ce qui n'est pas du tout ce qu'indique la courbe fig. VIII.1. Par conséquent, on conclut encore une fois que les mesures de température d'après les raies utilisées du lanthane II sont inexactes.

CHAPITRE IX

DISTRIBUTION RADIALE

IX.1. THEORIE :

Pour obtenir la distribution radiale, il est nécessaire de transformer les intensités émises par une colonne cylindrique de gaz, et mesurées à l'extérieur de celle-ci, en une forme qui représente les variations à l'intérieur de la colonne. Les déterminations des températures et pression d'électron qui s'y rattachent se calculent d'après les équations utilisées précédemment, en employant les intensités obtenues par le calcul des intégrales d'ABELL (3, 58, 59, 60).

Toutes les variables qui interviennent dans les calculs qui suivent peuvent être représentées géométriquement (voir fig. IX.1).

R = rayon extérieur de la colonne de gaz ;

r = rayon au point (x, y) ;

$I(x)$ = intensité émise par la bande $2y_0 dx$ mesurée au point x ;
autrement dit, ceci représente l'intensité en direction y à une distance x du plan yz .

$J(r)$ = intensité par unité de volume supposée être constante sur l'anneau de cercle $2r.dr$ (pouvoir d'émission par unité de volume par unité de l'angle solide à la distance de l'axe z).

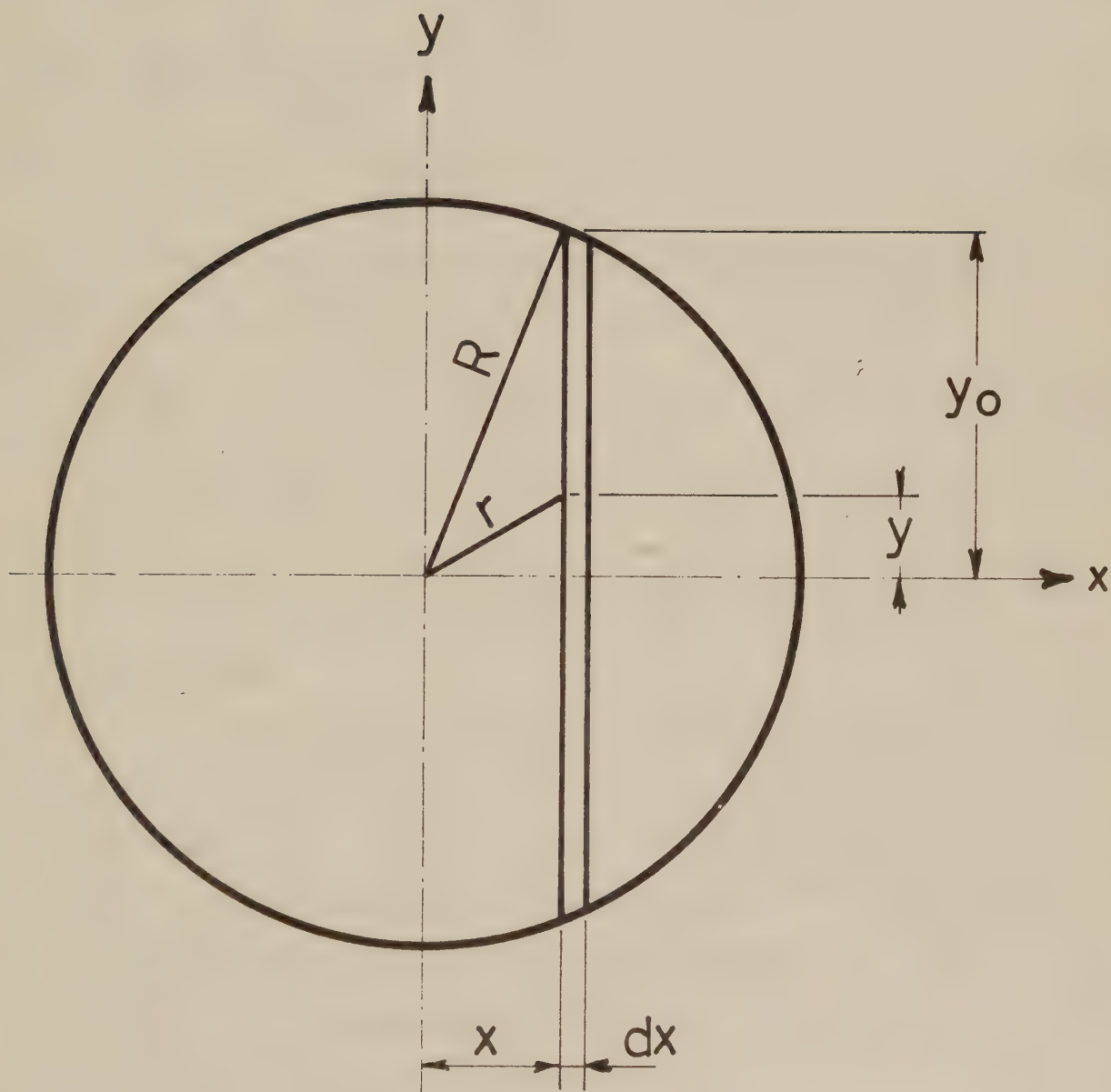


Figure IX.I - Schéma géométrique représentant les variables qui interviennent dans les calculs de distribution radiale

Entre $I(x)$ et $J(r)$ existe une relation :

$$I(x) = \int_{-y_0}^{+y_0} J(r) dy = 2 \int_0^{\sqrt{R^2 - x^2}} J(r) dy \quad \text{IX.1.}$$

Si on remplace y par r , on a :

$$I(x) = 2 \int_x^R \frac{J(r) \cdot r dr}{\sqrt{r^2 - x^2}} \quad x^2 + y^2 = r^2 \quad \text{IX.2.}$$

Par une transformation appropriée de cette équation d'intégrale d'ABELL et si $J(r)$ est zéro pour tous $r > R$, on obtient :

$$J(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dI(x)}{dx} \cdot \frac{dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} \quad \text{IX.3.}$$

Cette intégrale se décompose en une somme de n intégrales partielles dont chacune est valable pour un anneau de cercle limité, de telle sorte que l'on puisse considérer comme constant sur celui-ci le rapport dI/dx .

Il existe des tables numériques pour calculer les fonctions qui en résultent et qui nous donnent, en fait, les valeurs des intensités en fonction de r (J_r), c'est-à-dire l'intensité du rayonnement par unité de volume à la distance r choisi de l'axe ⁽⁶¹⁾. Les calculs doivent être répétés pour différents r dans le domaine $0 < r < R$ pour obtenir à la fin la variation de J_r sur le rayon de la colonne de gaz représentée sur les fig. IX.5 à IX.8.

La valeur $J(r = 0)$ ne peut être calculée, mais doit être interpolée.

IX.2. MODE OPERATOIRE ET RESULTATS DES MESURES :

Les expériences ont été effectuées à la Faculté des Sciences de BELGRADE au cours d'un séjour au Laboratoire du Professeur VUKANOVIC.

Spectrographe : CARL ZEISS de type Q 24 ;

Fente : $40\ \mu$, 15 mm ;

Temps de pose : 1/2 seconde ;

Atmosphère : CO_2 , argon

Electrode : PECHINEY $\varnothing$ 6.35 mm.

Anode : $\varnothing$ 3 x 4 mm.

Plaque : Ilford Ordinary N.30

Transformation des densités optiques en intensités effectuée au moyen de l'appareil R- SPECTRA

L'image de l'arc a été reproduite transversalement sur la fente du spectrographe au moyen du prisme de DOVE, d'après le schéma (fig. II.2).

Les raies spectrales enregistrées sur l'émulsion photographique ont été ensuite densitométrées d'après leur longueur et leur densité optique mesurée. Après détermination des intensités, en utilisant le calcul de transformation P de KAISER, on calcule la distribution radiale de l'intensité de rayonnement, comme cela est exposé ci-dessus.

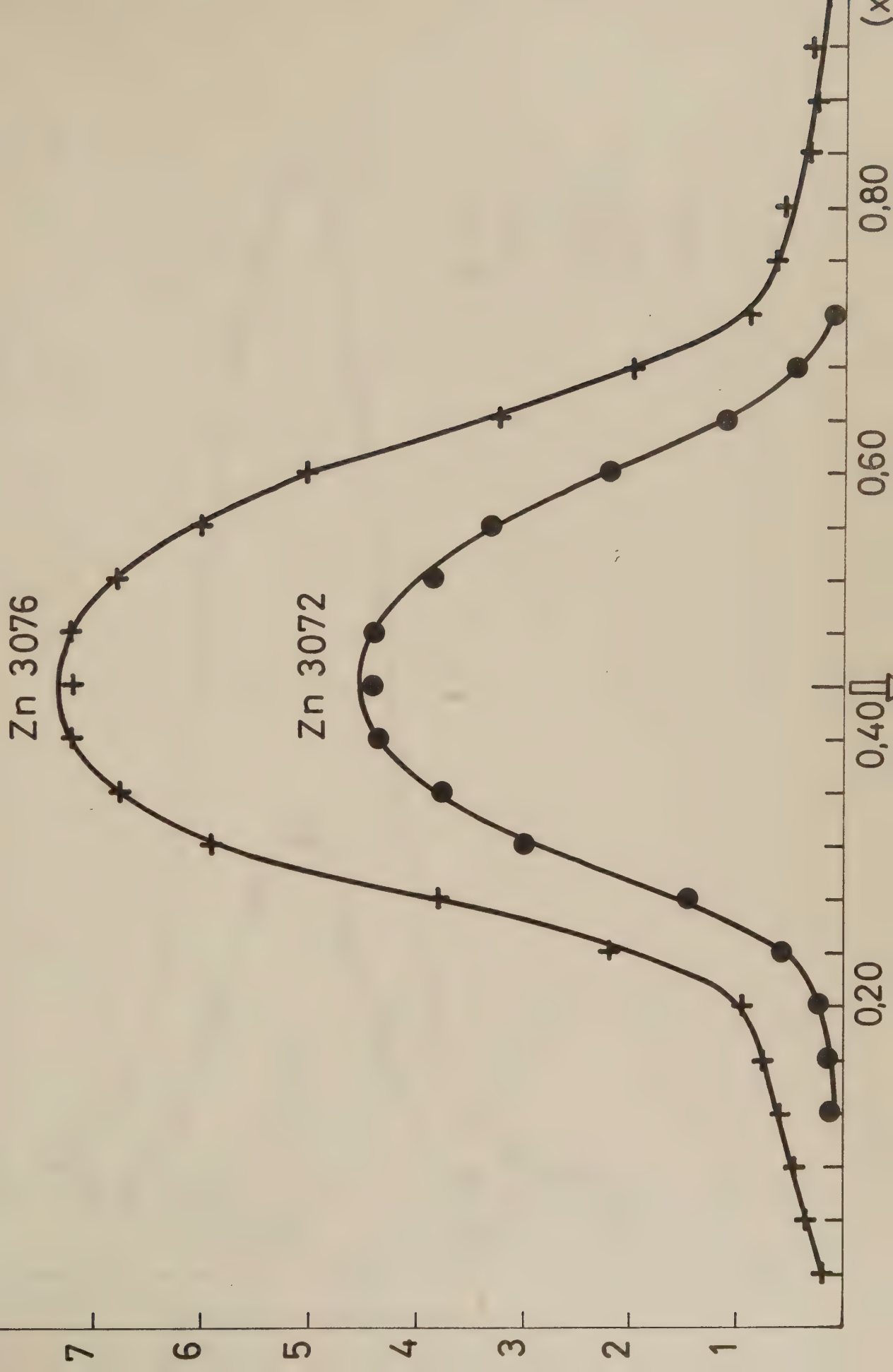
Les mesures de distribution radiale de l'intensité de rayonnement ont été effectuées pour deux matrices : KCl et graphite à des intensités de courant de 7 ampères et 9 ampères, et dans les atmosphères gazeuses de CO_2 et d'argon. Les échantillons contenaient toujours 0,5 %

de lanthane, ZnO 5 %, 7,5 % ou 15 % et MgSO_4 à 0,25 ou 0,5 %, le reste étant du graphite en poudre. Dans une matrice de graphite, à 9 ampères (CO_2 et argon), on remarque une auto-absorption assez prononcée (fig. IX.2) ce qui empêche de faire des mesures correctes. Par conséquent, les mesures pour ce tampon ont été effectuées uniquement à 7 ampères.

En ce qui concerne la matrice KCl , cet inconvénient ne se manifeste pas, et les mesures sont, je pense, exactes. Les résultats de la mesure de la densité optique le long de la raie à analyser émise par la colonne de l'arc sont présentés fig. IX.3 (7 amp. CO_2) et fig. IX.4 (9 amp. CO_2). On voit que l'émission est symétrique par rapport à l'axe de la décharge. On peut donc déterminer la position du maximum d'intensité qui définit la zone centrale de l'arc. Ensuite, on fait la moyenne des intensités observées de part et d'autre de l'axe de symétrie. A partir de ces courbes et en introduisant les valeurs obtenues pour x et y , on calcule au moyen de l'appareil R-SPECTRA, les intensités correspondantes qui servent ensuite à calculer la distribution radiale des intensités de rayonnement au moyen de tables ⁽⁶¹⁾. Les fig. IX.5 et IX.6 montrent les distributions radiales des intensités des raies atomiques du zinc dans KCl (CO_2). La fig. IX.7 représente la distribution radiale de ces mêmes raies de zinc dans KCl à 9 ampères, mais dans une atmosphère d'argon.

On voit que le rapport des deux raies dans l'argon est supérieur à celui dans CO_2 (pour KCl) pour la même intensité de courant, ceci est dû à l'augmentation de la température dans le gaz inerte.

Figure IX.2 - Les profils de raies atomiques du zinc pour graphite en tant que tampons spectroscopique (9 ampères, CO_2).



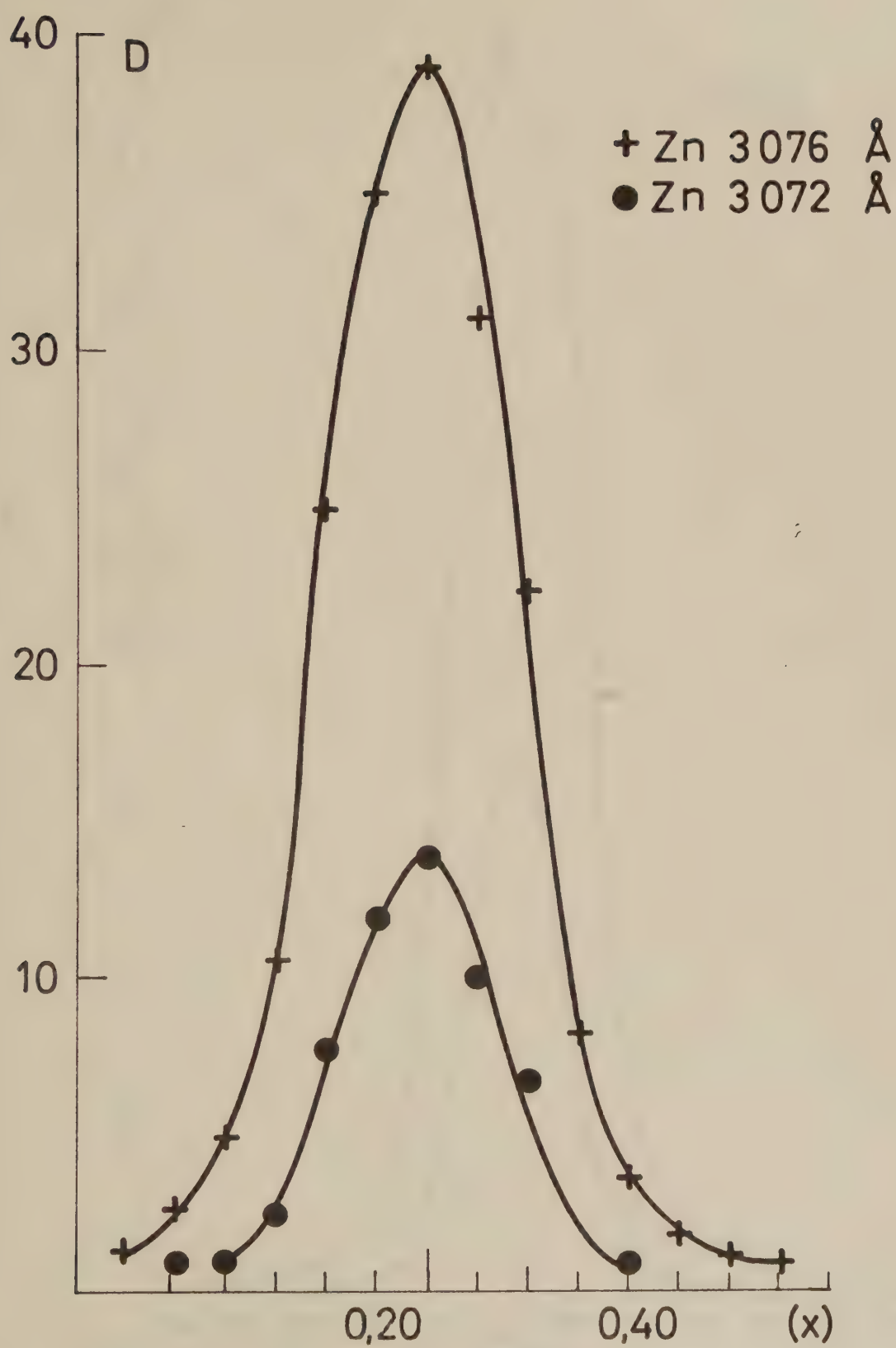


Figure IX.3 - Les profils des raies atomiques du zinc pour KCl en tant que tampon spectrophotique (7 ampères, CO_2)

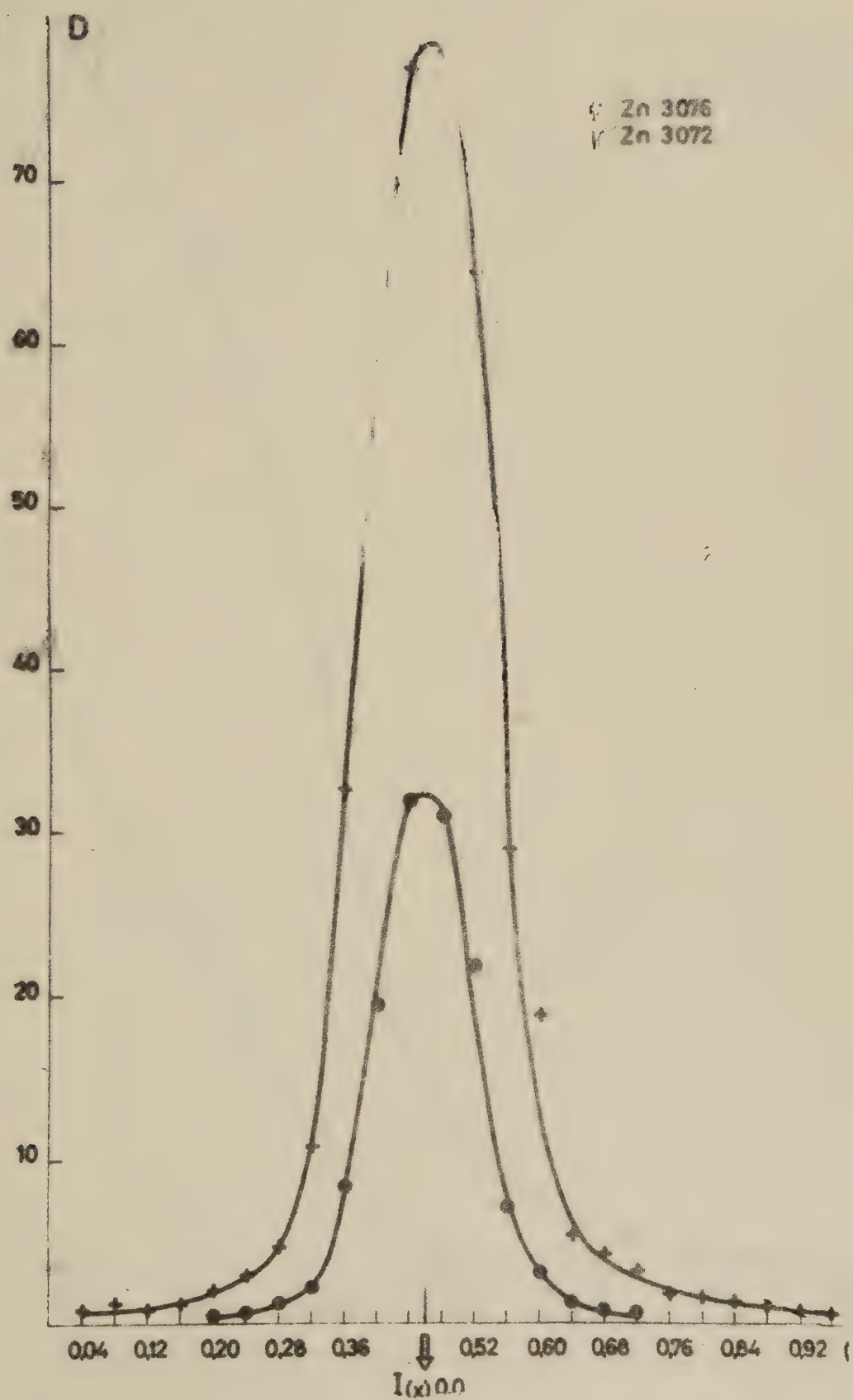


Figure IX.4 - Les profils de raies atomiques du zinc pour KCl en tant que
 tampon spectroscopique (9 ampères, CO_2)

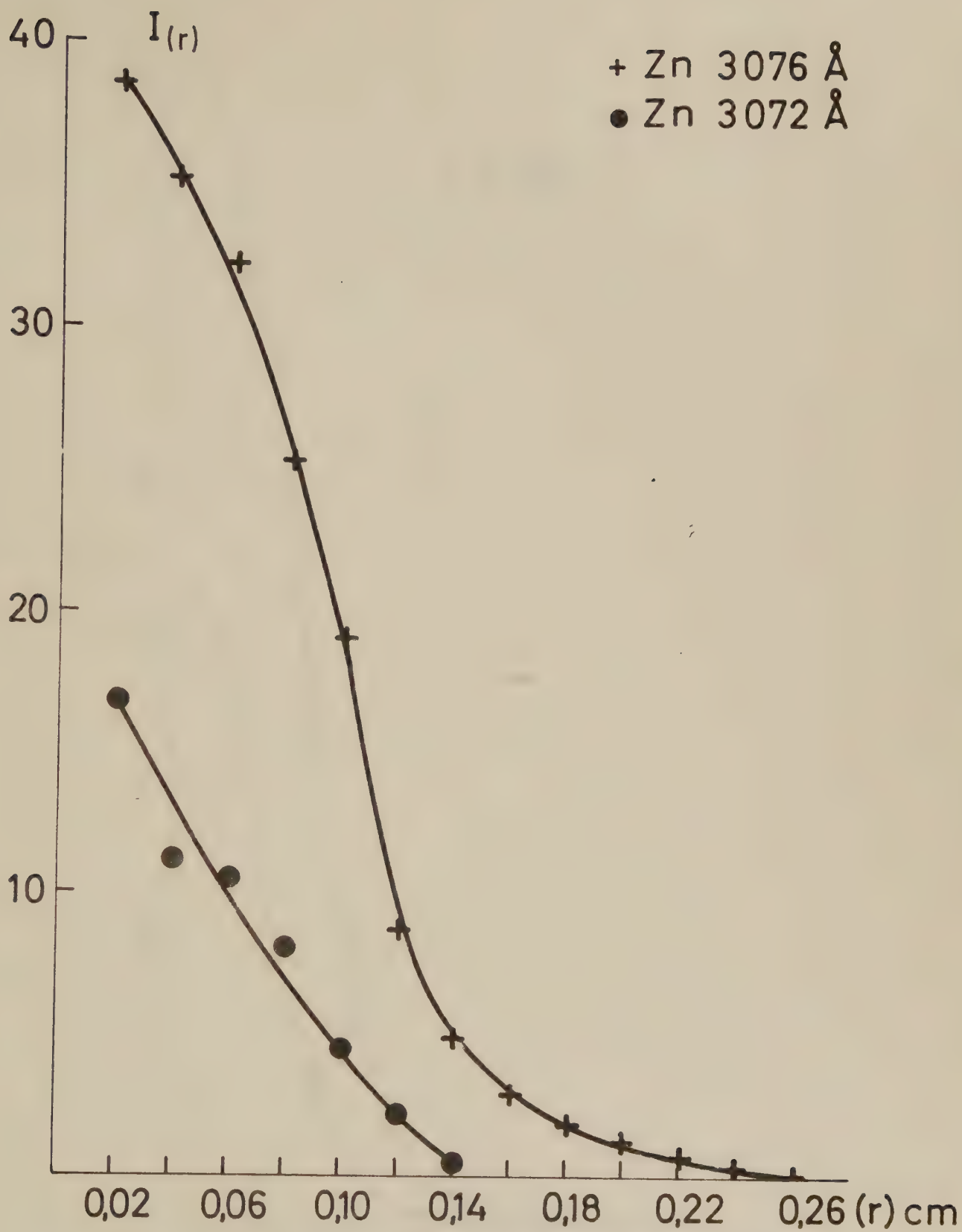


Figure IX.5 - Distribution radiale des intensités des raies atomiques du zinc dans KCl (7 ampères, CO_2).

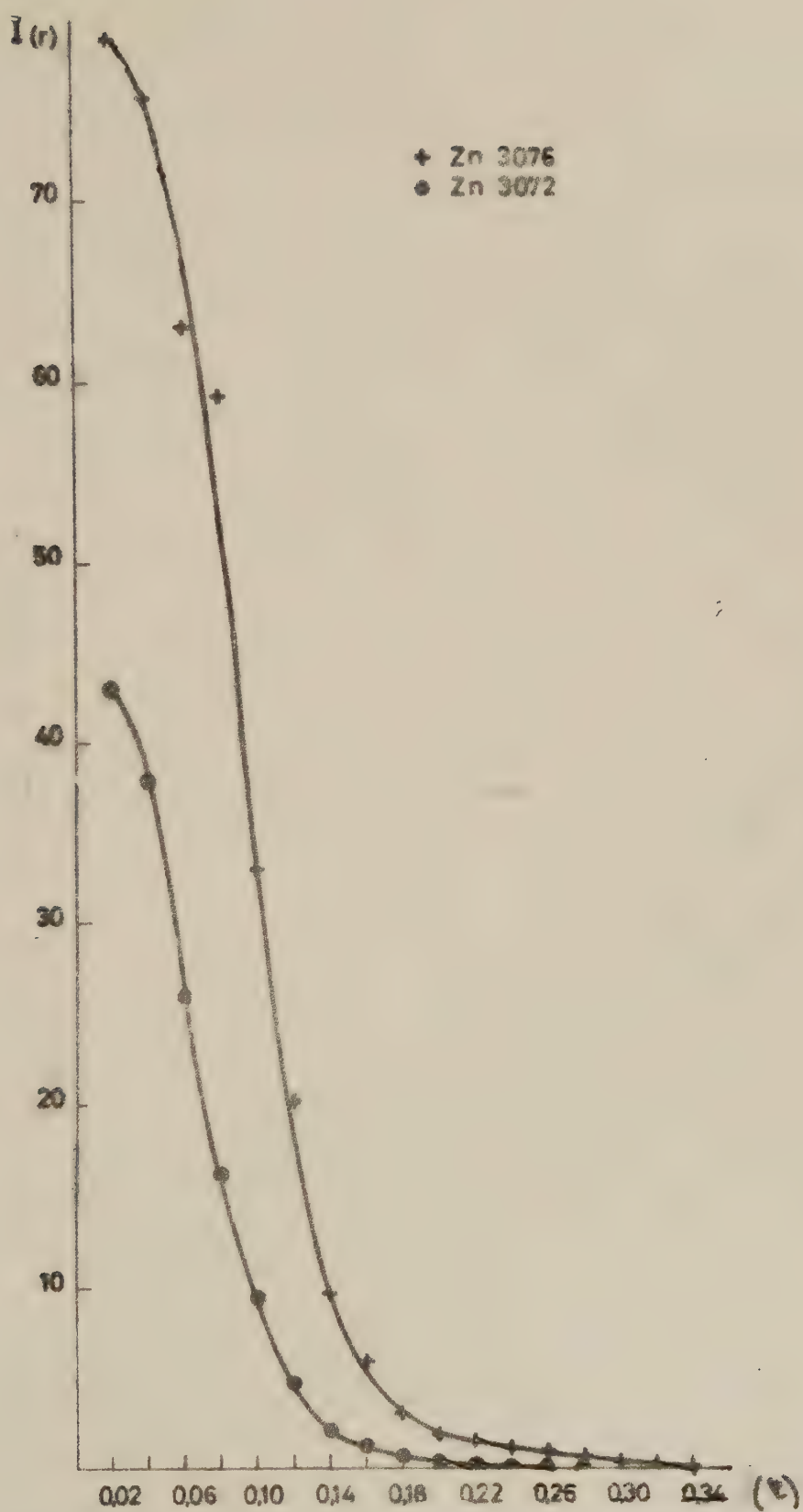


Figure IX.6 - Distribution radiale des intensités des raies atomiques du zinc dans KCl (9 ampères, CO_2)

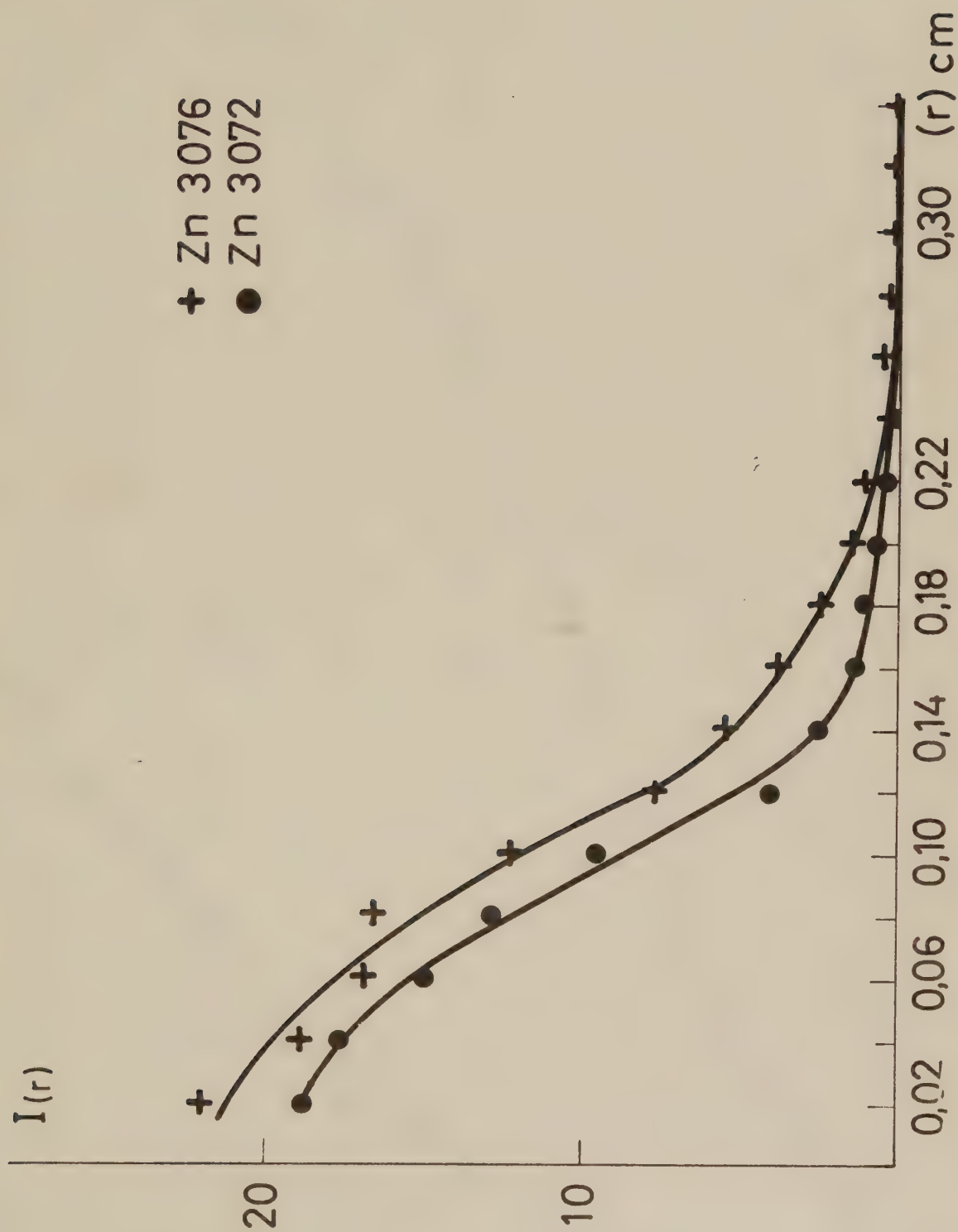


Figure IX.7 - Distribution radiale des intensités des raies atomiques du

zinc dans KCl (7 ampères, argon)

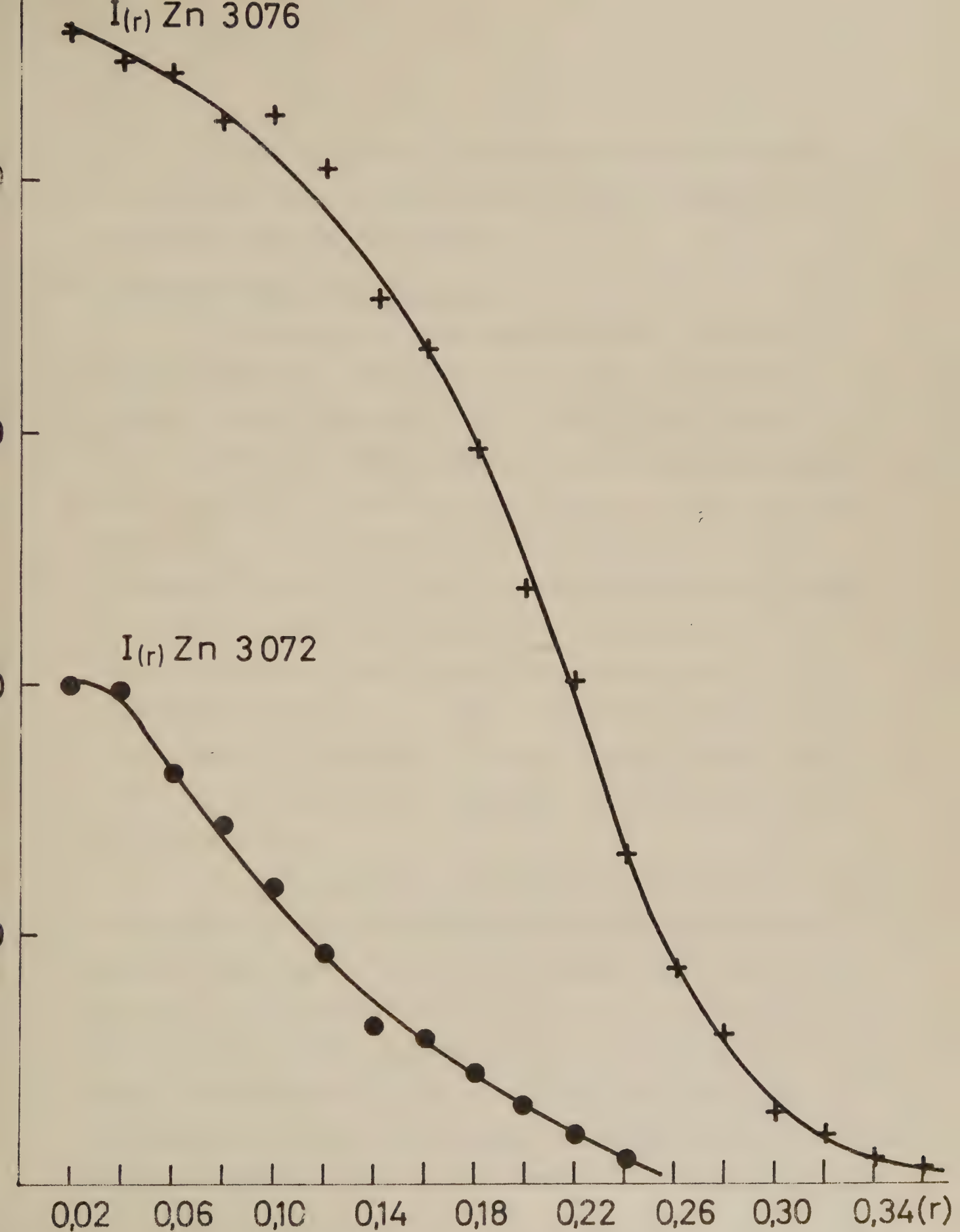


Figure IX.8 - Distribution radiale des intensités des raies atomiques du zinc dans graphite (Z exposé, argon)

La fig. IX.8 montre un résultat pour une matrice de graphite à 7 ampères dans argon. L'auto-absorption est encore décelable, mais assez faible, elle peut être négligée.

IX.3. DISTRIBUTION RADIALE DES TEMPERATURES :

Ces mesures sont en accord avec les mesures faites en utilisant la plaque mobile (chapitre VI). Pour calculer la température, on utilise la formule bien connue (I.18). Sur les fig. IX.9, IX.10 et IX.12, on remarque de petites différences dans les températures mesurées pour le tampon KCl à 9 ampères dans le CO_2 , en fonction de la concentration du ZnO. La concentration de l'espèce thermométrique a une légère influence sur l'allure de la courbe : la température reste plus longtemps constante quand le zinc est présent en faible concentration. Il y a aussi une petite différence entre les températures mesurées pour 7 et 9 amp. dans KCl (CO_2) (fig. IX.11 et IX.12) avec la même concentration de zinc. C'est l'effet de l'influence de l'intensité du courant. On sait d'après l'étude du chapitre III que la volatilité du zinc varie beaucoup avec l'intensité du courant.

En ce qui concerne les résultats obtenus dans l'argon, on observe que la température pour un tampon KCl est plus forte dans cette atmosphère gazeuse que dans CO_2 (fig. IX.12 et IX.13), pour un tampon graphite elle est égale dans les deux gaz (fig. IX.14 et IX.15). La différence entre les deux atmosphères gazeuses utilisées se manifeste aussi dans la distribution radiale des températures. On peut constater que dans l'argon partant de la zone centrale ($< 0,02$ r), la température baisse plus rapidement vers la zone périphérique froide, aussi bien dans le cas de KCl (matrice froide)

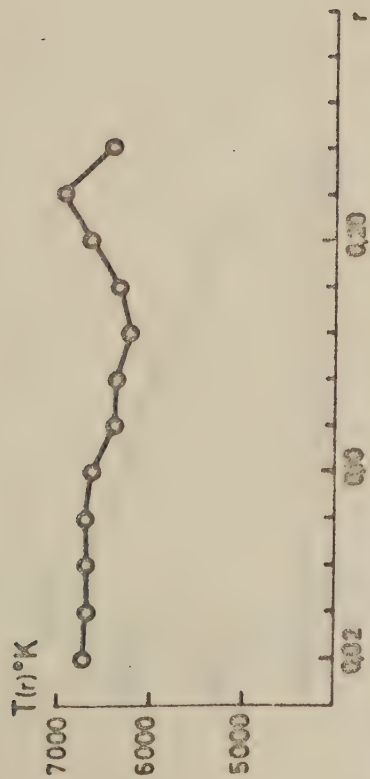


Figure IX.9 - IX.11 - Distribution radiale de température dans KCl

(19 ampères, CO_2 , La_2O_3 0.5%, ZnO 3%, MgSO_4 0.5%.)

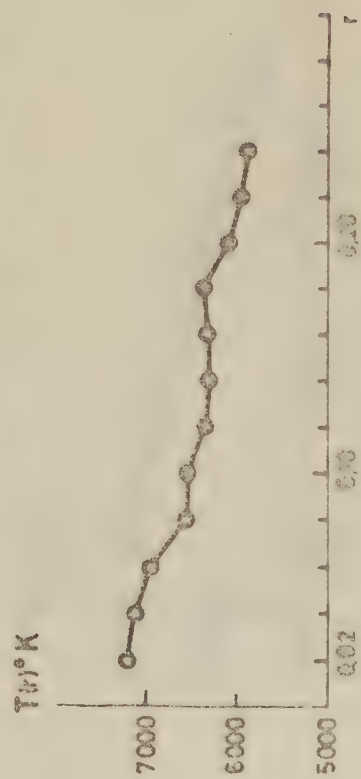
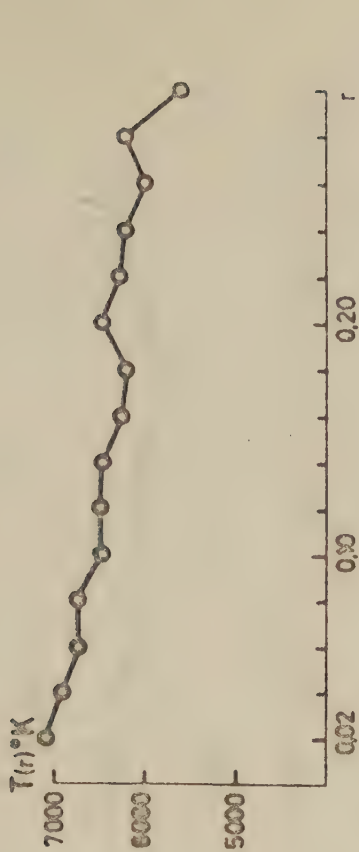
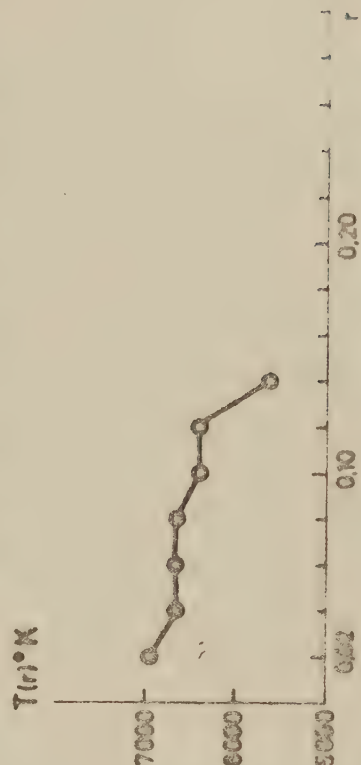


Figure IX.11 - IX.12 - Distribution radiale de température dans KCl (19 ampères, CO_2 , La_2O_3 0.5%, ZnO 1%, MgSO_4 0.5%.)

(7 ampères, CO_2)



(19 ampères, CO_2 , La_2O_3 0.5%, ZnO 7.5%, MgSO_4 0.25%.)



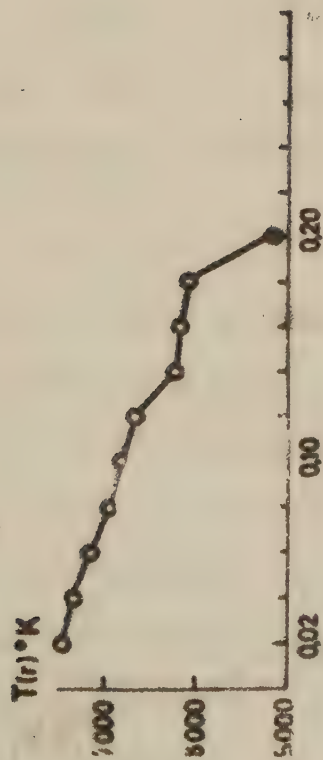


Figure IX.13 - Distribution radiale de température dans KCl
(ampères, argon) La_2O_3 0,5%, ZnO 15%, MgSO_4 0,5%.

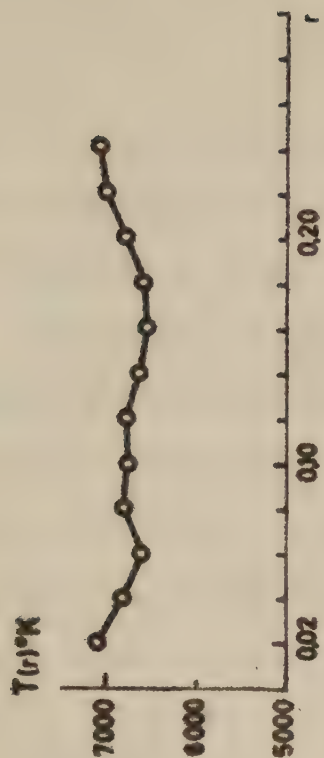


Figure IX.14 - Distribution radiale de température dans graphite
(Tempères, CO_2) La_2O_3 0,5%, ZnO 7,5%, MgSO_4 0,25%.

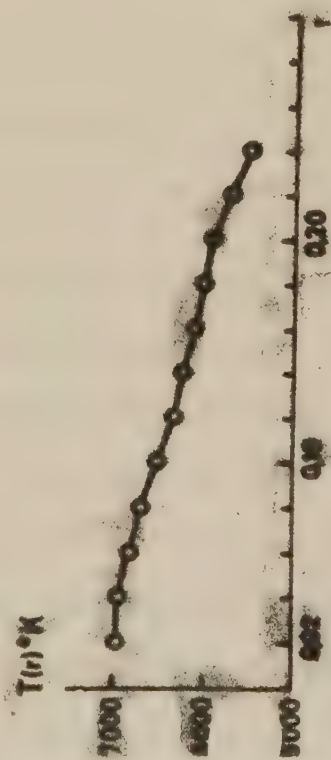


Figure IX.15 - Distribution radiale de température dans graphite
(7 ampères, argon) La_2O_3 0,5%, ZnO 7,5%, MgSO_4 0,25%.



que dans le cas de graphite (matrice chaude). Ceci est certainement dû à la modification des équilibres d'énergie dans l'arc lorsque l'on passe à un gaz diatomique à un gaz inerte.

L'étude de la distribution radiale montre qu'il n'y a pas d'hétérogénéité marquée des températures. Le plasma d'arc se présente comme un milieu relativement homogène limité par une "paroi" assez nette dans le cas des gaz diatomiques. Par contre, la chute de température est graduelle et plus marquée dans l'argon. La valeur absolue des températures n'est pas différente de celle mesurée globalement.

IX.4. PRESSION D'ELECTRONS :

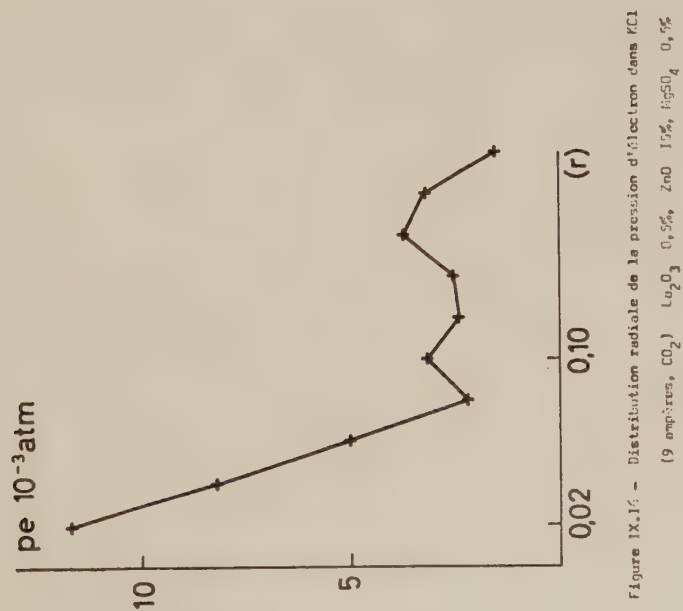
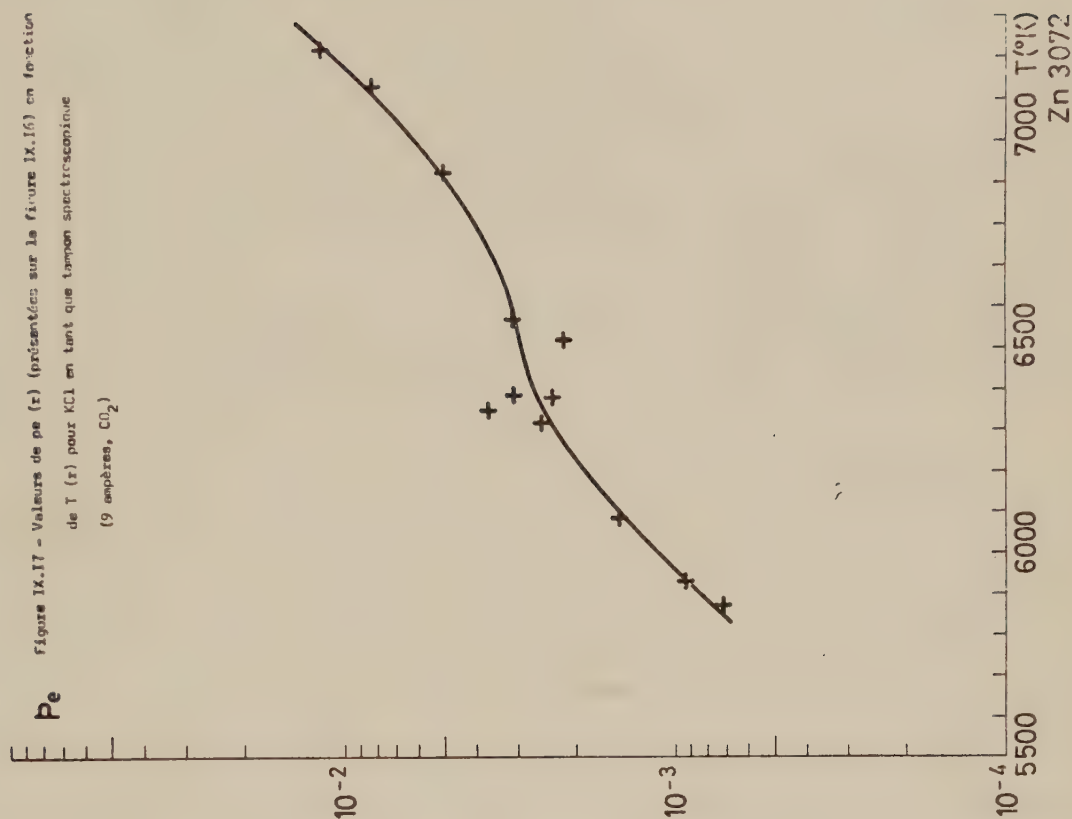
La pression d'électron est donnée par l'équation de SAHA (équation VII.1) appliquée au rapport d'intensité des raies suivantes :

Mg II : $\lambda = 2795,5 \text{ \AA}$, potentiel d'excitation 4,41 eV ;

Mg I : $\lambda = 2852, \text{ \AA}$, potentiel d'excitation 4,33 eV .

Ce couple de raies n'est pas celui que nous avons utilisé chapitre VII.

Sur la fig. IX.16 est représentée la courbe de la distribution radiale de la pression d'électrons en fonction de la distance r (tampon spectroscopique KCl à 9 amp., CO_2). Cette courbe montre que la pression d'électrons est assez inhomogène. Il y a une chute brutale depuis le centre de l'arc et p_e se stabilise ensuite à une valeur 10 fois plus faible environ. Cependant, si l'on porte p_e en fonction de TZn pour chaque distance de r on obtient la courbe fig. IX.17 qui est tout-à-fait comparable à la courbe p_e/TZn fig. VII.2 pour KCl également. Les pentes sont tout-à-fait les mêmes.



IX.5. INTERET DE LA MESURE DE LA DISTRIBUTION RADIALE :

L'étude de la distribution radiale de Tzn est $p_g(\text{Mg})$ n'apporte pas d'informations supplémentaires. Elle indique cependant que la colonne de l'arc est un milieu assez homogène et bien défini. Malheureusement le spectrographe utilisé n'était pas suffisamment dispersif pour que des mesures puissent être faites sur le lanthane. Toutefois, nous ne pensons pas que des résultats sensiblement différents de ceux de l'étude directe auraient été obtenus.

La planche jointe à ce texte représente la photographie de spectre de distribution radiale dans les tampons graphite, 9 amp., CO_2 (spectre 1), KCl 9 amp., CO_2 (spectre 2), et KCl 9 amp. argon (spectre 3). On voit la variation d'intensité des raies depuis la périphérie de l'arc (bords supérieurs et inférieurs du spectre) jusqu'à la zone centrale. Sur le spectre 2 (KCl) on remarque la présence des bandes de la molécule LaO qui sont absentes dans le graphite (spectre 1) et pour KCl dans l'argon (spectre 3).

C H A P I T R E X

C O N C L U S I O N

La recherche qui vient d'être décrite a eu comme objectif initial de définir l'influence de l'anion du tampon spectroscopique sur les limites de détection et la précision des dosages analytiques du lanthane par spectrographie d'arc. Commencée en appliquant les méthodes empiriques des analystes, elle a rapidement débouché sur des problèmes de thermodynamique des plasmas à haute température. Il était en effet nécessaire de dégager des critères autres que la simple recette et d'expliquer les phénomènes observés. Nous avons vu que l'émission dans l'arc, d'après l'aspect des courbes intensité-temps d'arçage, est souvent capricieuse, irrégulière, difficile à reproduire, et dépend en outre pour sa mesure exacte de matériaux aussi peu fidèles, que les plaques photographiques. Il semble donc à priori difficile d'extraire des informations cohérentes du type d'expériences qu'il est possible de réaliser avec un arc électrique, ceci d'autant plus que le nombre de paramètres dont dépend l'émission est assez considérable : nature du tampon spectroscopique, intensité du courant, forme de l'électrode, nature de l'atmosphère gazeuse, etc... Cependant, l'application de méthodes plus rigoureuses, faisant appel à l'interprétation du rapport relatif d'intensité de raies, méthodes mises au point notamment par des chercheurs tels que BOUMANS et VUKANOVIC, nous a permis, dans le cas du lanthane, de parvenir à des conclusions mieux assurées.

C'est ainsi que malgré l'irrégularité relative de l'émission en fonction du temps, les températures sont souvent assez constantes, de même que les pressions d'électrons et les autres paramètres thermodynamiques. Ils permettent alors d'apprécier l'influence de tel ou tel facteur isolé, à condition bien sûr de maintenir les autres constants, et le plasma de l'arc, dans les conditions d'emploi analytique peut être défini assez rigoureusement, moyennant quelques précautions (ampérage limité par exemple).

Nous avons montré, essentiellement, que le cas de l'émission du lanthane dans l'arc était singulièrement compliqué par l'existence à haute température d'une molécule particulièrement stable, le monoxyde métallique le plus stable de la chimie minérale d'ailleurs, la molécule LaO . Le cas du lanthane n'est sans doute pas particulier, et des phénomènes semblables à ceux que nous avons décrits devraient être observés avec tout élément ayant un monoxyde suffisamment stable. Cette molécule est présente chaque fois que le tampon spectroscopique permet d'abaisser la température du plasma suffisamment (c'est-à-dire en dessous de 6.000°K) ; cela est pratiquement le cas pour tous les chlorures alcalins, à condition que ce gaz dans lequel éclate l'arc puisse fournir l'oxygène nécessaire à la formation du monoxyde. La température du plasma est commandée en principe par le cation du tampon spectroscopique, mais nous avons montré que l'anion jouait un rôle, - que nous constatons, mais que nous n'expliquons pas - par l'intermédiaire de la relation entre pression d'électrons et température. Il en résulte que des deux anions que nous avons étudié

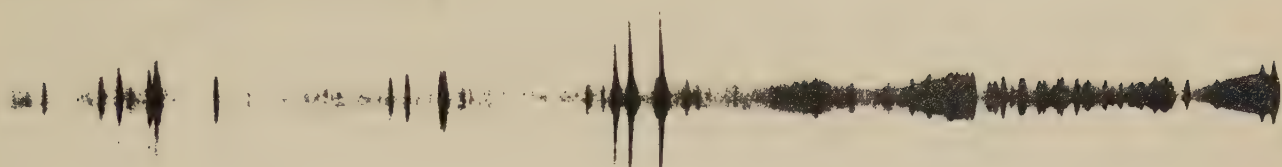
l'un, le sulfate, est un très mauvais tampon, ce que met d'ailleurs bien en évidence l'étude empirique. Le sulfate, en particulier, limite la production de LaO , et conduit aussi à une absence totale d'émission dans certains gaz. Nous n'avons pas élucidé le rôle que joue la "volatilisation" du tampon, c'est-à-dire la façon dont la matrice quitte l'électrode et le rythme de l'alimentation du plasma. Cependant, nous avons montré qu'il y avait, ce passage dans le plasma une fois fait, des différences fondamentales dans les paramètres thermodynamiques.

D'autre part, la présence du monoxyde dans les plasmas d'arc "froids" modifie les conditions d'émission des raies de l'élément lanthane neutre et ionisé. Nous avons montré ce phénomène, en étudiant une température calculée d'après des rapports d'intensité de raies de La II prise en flagrant délit de variation anormale en fonction de l'intensité du spectre. Nous avons montré que d'autres températures calculées à partir de raies dont les niveaux émetteurs appartiennent à la configuration $5d6p$ de La II , présentaient également des variations anormales en fonction de certains paramètres. Cependant, d'autres raies, appartenant à d'autres niveaux excités du lanthane, permettent au contraire de calculer des grandeurs thermodynamiques parfaitement en accord avec celles obtenues pour d'autres éléments. Nous en avons conclu qu'il existait une perturbation sélective de la population des niveaux d'énergie des atomes du lanthane due probablement à des collisions inélastiques avec la molécule LaO , à son niveau de base ou dans l'un de ses états excités, favorisées par des

résonances ou coïncidences étroites d'énergie. Les phénomènes modifient nettement les intensités de certaines raies et en définitive expliquent l'observation empirique des analystes concernant le rôle favorable des chlorures alcalins.

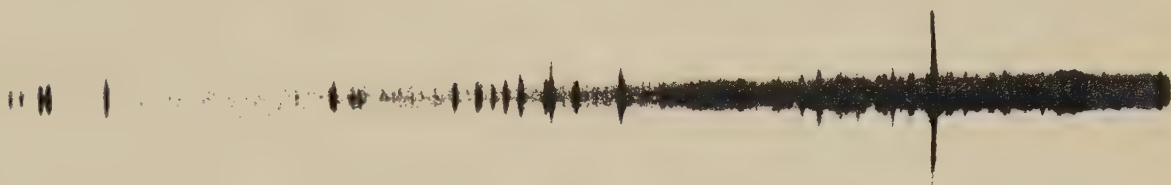
Par conséquent, notre étude effectuée avec le matériel expérimental simple que constituent un arc électrique et des plaques photographiques (associés, il est vrai, à un excellent spectrographe...), nous a permis d'obtenir des informations assez précises sur le comportement du lanthane dans des plasmas à des températures comprises entre 4000 et 8000 °K environ. Nous pensons que les "réactions" observées entre la molécule LaO et les états excités des atomes neutres et ionisés sont particulièrement intéressantes. Nous aurions aimé avoir "l'opinion" de la molécule elle-même sur ces réactions. Nous avons pu rassembler de bons documents expérimentaux donnant les spectres vibrationnels de LaO (voir planche hors texte), mais l'interprétation en termes de la température "vue" par la molécule notamment, est un très gros travail, très spécialisé, et que nous n'avons pas voulu entreprendre dans le cadre de notre travail de thèse. Nous envisageons de continuer ces recherches en utilisant peut-être des plasmas moins "capricieux", après tout, que ceux de l'arc électrique, du type analytique commun.

$\text{MgI } 2852 \text{ \AA}$
 $\text{MgII } 2796 \text{ \AA}$ | $\text{ZnI } 3072 \text{ \AA}$ | $\text{ZnI } 3076 \text{ \AA}$

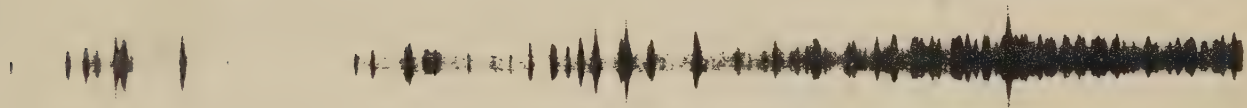


1

$\text{LaO } 4371 \text{ \AA}$



2



3

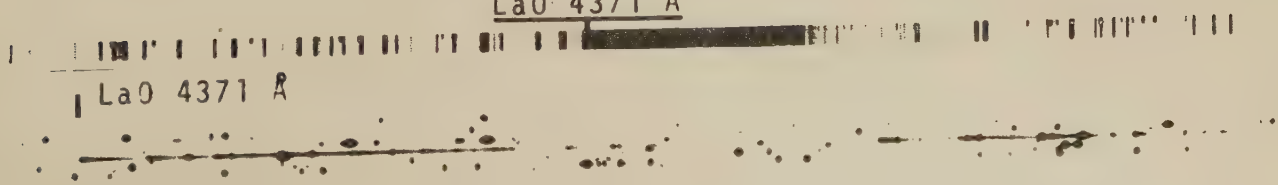
$\text{LaO } 5600 \text{ \AA}$

$\text{LaO } 5600 \text{ \AA}$



$\text{LaO } 4371 \text{ \AA}$

$\text{LaO } 4371 \text{ \AA}$



B I B L I O G R A P H I E

- 1 - B.G. WYBOURNE. Spectroscopic Properties of Rare Earths. John Wiley (1965).
- 2 - P.W.J.M. BOUMANS. Theory of Spectrochemical excitation. Hilger and Watts (1966).
- 3 - J. MEIXNER. Z. Naturforsch, 7 a, 553 (1952).
- 4 - A. K. RUSSANOV. Bulletin de l'Académie des Sciences de l'URSS. Série Physique IX. 704, (1945).
- 5 - O. P. SEMENOVA. Comptes-rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S., LI, 683 (1946).
- 6 - F.L. MOHLER. Symposium, New-York. Reinhold Publ. Comp., New-York. p. 734 (1939).
- 7 - W. LOCHTE-HOLTGREVEN. Symposium, Washington (1954). Reinhold Publ. Comp., New-York.
- 8 - R. PAPOULAR. Phénomènes Electriques dans les gaz. Monographies Dunod, Paris (1963).
- 9 - V.M. VUKANOVIC. VIII. Colloq. Spectros. Intern. Luzern (1959).
- 10 - L. ROSTE. Spectrochimica Acta 23 B, 731 (1968).
- 11 - D. B. GUREVICH and I.V. PODMOSHENSKII. Optics and Spectroscopy 15, 319 (1963).
- 12 - V. F. KITAEVA, V. N. KOLESKINOV, V.V. OBUKHOV-DENISOV and N. N. SOBOLEV. Soviet Physics 7, 796 (1963).
- 13 - V.N. KOLESNIKOV and N.N. SOBOLEV. Soviet Physics, 7, 801 (1963).
- 14 - N.N. SOBOLEV, V.N. KOLESNIKOV and V.F. KITAYEVA. Proc. 4th Intern. Conf. Ionization Phenomena Gases, Uppsala, I, 371 (1959).

- 15 - R. R. SHVANGIRADZE, K. A. OGANEZOV and B.Y. CHIKLADZE. *Opt. Spectry (U.S.S.R.)*, 13, 14 (1962).
- 16 - C. D. CURTIS. *Nature* 15, 1087 (1962)
- 17 - E.M. HAMMAKER, G.W. POPE, Y.G. ISHIDA and W.F. WAGNER. *Applied Spectroscopy*, 12, 161 (1958).
- 18 - M. MILBOURN. Intern. Congress. Analyt. Chemistry. Utrecht (1948).
- 19 - D. L. NASH. *Applied Spectroscopy*, 20, 392 (1966).
- 20 - R.E. THIERS. *Applied Spectroscopy*, 7, 157 (1953).
- 21 - G.M. WIGGINS. *Analyst* 74, 101 (1949).
- 22 - M. PINTA. *Recherche et Dosage des Elements. Traces*. Dunod. Paris, (1962).
- 23 - H. KAISER. *Spectrochimica Acta* 3, 159 (1948).
- 24 - T. TOROK and K. ZIMMER. *Annales Universitatis, Budapest* (1966).
- 25 - E. U. CONDON and G.H. SHORTLEY. *The theory of Atomic Spectra Cambridge* (1964).
- 26 - M. TRIPKOVIC. *Thèse Beograd* (1967).
- 27 - F.R. MARITZ and A. STRASHEIM. *Applied Spectroscopy* 18, 185 (1964).
- 28 - *Dosage des éléments à l'états de traces dans les roches et autres substances minérales naturelles. Colloque du C.N.R.S.* (1970).
- 29 - L. H. AHRENS and S.R. TAYLOR. *Spectrochemical Analysis*. Pergamon Press (1961).
- 30 - M. H. NACHTRIEB, *Principles and Practice of Spectrochemical Analysis*. M.C. Graw. Hill (1950).
- 31 - I. TWYMAN. *Metal Spectroscopy*. Charles Griffon (1951).
- 32 - A.K. RUSANOV and N.T. BATOVA *Ind. Lab. (U.S.S.R.)* 27, 303, (1961).
- 33 - BAUER. *Zeits. Anorg. Allegm. Chemic*, 221, 209 (1935).

- 34 - LOPEZ DE AZCONA. Bol. Inst. Geol. y minero Espana, 15, 270 (1941).
- 35 - V. A. FASSEL and H. A. WILHELM. J. Opt. Soc. Am., 38, 518 (1948).
- 36 - S.J. ADELSTEIN and B.L. VALLEE. Spectrochimica Acta, 6, 134 (1954).
- 37 - B.L. VALLEE, CH. B. REIMER and J. R. LOOFBOUROW. J. Opt. Soc. Am., 40, 751 (1950).
- 38 - W. R. BRODE and D.C. TIMMA. J. Opt. Soc. Am., 39, 478 (1949).
- 39 - O.P. SEMENOVA and A.V. DURKINA Opt. 1 Spektroskopiya, 2, 34 (1957).
- 40 - F. R. MARITZ and A. STRASHEIM, Applied Spectroscopy, 18, 97 (1964).
- 41 - R. J. DECKER and D.J. DEVE. Applied Spectroscopy 22, 13 (1968) ; 22, 263 (1968) et 23, 31 (1969).
- 42 - A. J. FRISQUE. Anal. Chem. 32, 1484 (1960).
- 43 - O.P. SEMENOVA and M. A. LEVCHENKO Opt. Spectry 13, 347 (1962).
- 44 - C. TÓSI. Spectrochimica Acta 20 -1611 (1964).
- 45 - W. GERLACH. Z. Anorg. Allg. Chem. 142, 383 (1925).
- 46 - A. J. FRISQUE. Anal. Chem. 29, 1277 (1957).
- 47 - R. N. KNISELEY. V. A. FASSEL, B.B. QUINNEY, C. TREMMEL, W.A. GORDON and W.J. HAYLES. Spectrochimica Acta, 12, 332 (1958).
- 48 - V. A. FASSEL, H.D. COOK, L. S. KROTZ and P. W. KEHERES, Spectrochimica Acta, 5, 201 (1952).
- 49 - J. VILNAT. Thèse Faculté des Sciences de l'Université de Paris (1964).
- 50 - C. H. CORLISS. J. Res. Nat. Bur. Std. A, 66 A, 5 (1962).
- 51 - J. A. SMIT, Physica XII, 683 (1946).
- 52 - L. S. ORNSTEIN and W. R. van WIJK. Proc. Koninkl. Ned. Acad. Wetenschap. 33, 44 (1930).
- 53 - L. S. ORNSTEIN and H. BRINKMANN. Proc. Koninkl. Ned. Acad. Wetenschap 34, 498 (1931).

- 54 - C. H. CORLISS and W. R. BOZMAN N.B.S. Monograph 53, Washington (1962).
- 55 - W. J. PEARCE, Optical Spectrometric Measurements of High Temperatures. University of Chicago Press (1960).
- 56 - C. E. MOORE. Atomic Energy Levels - Circular N° 467. Washington DC. (1958).
- 57 - C. BERTHELOT. Spectrochimica Acta, 19, 1323 (1963).
- 58 - L. de GALAN. J. Quant. Spectro. Radiat. Transfer 5, 735 (1965).
- 59 - D. D. VUKANOVIC. Spectrochimica Acta 22, 815 (1966).
- 60 - W. FRIE and H. MAECKER, Physik 168, 206 (1962).
- 61 - Tabellen für die Lösung der Abelschen Integralgleichung. Physikalisch. Technische S Institut, Berlin, Akademik-Verlag Berlin (1960).
- 62 - R. N. KNISELEY - Communication personnelle.

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : d ' E T A T
THESE DE : ES - SCIENCES PHYSIQUES

NOM : A N T I C
Prénoms : JELISAVETA
né le 29 MAI 19.40. a BELGRADE Exp^t : YUGOSLAVIE

1ère THESE : " CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT DU LAN-
THANE DANS LES PLASMAS D'ARC ELECTRIQUE. "

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :



Vu et Approuvé
PARIS, le . . 5 MAI 1971.
Le Président
de l'Université de PARIS VI

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "APL" or similar, written over the printed text of the president's name.

